Bildung und Reaktionen von (η^2-Acyl)- und (η^2-Diarylketon)bis - (η^5-cyclopentadienyl)zirconium (IV)-Verbindungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Frank Rosenfeldt
aus Lüdenscheid

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549615_0009

Bildung und Reaktionen von (η^2-Acyl)- und (η^2-Diarylketon)bis-(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Frank Rosenfeldt
aus Lüdenscheid

Bochum 1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1977 bis April 1981 am Lehrstuhl für organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

UNIV. LEIDEN BIBL.

Herrn Dr. G. Erker danke ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit und die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

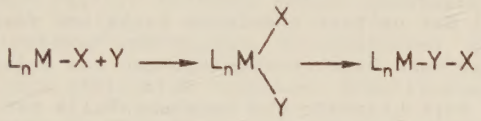
Herrn Prof. Dr. W.R. Roth sei für die großzügige Förderung mit Institutsmitteln gedankt, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Die Bildung von (η^2-Acyl)bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen	6
2.1.	Die Carbonylierung von Arylzirconocen-Komplexen	12
2.2.	Die Carbonylierung von Dimethylzirconocen	31
2.3.	Diskussion der Carbonylierungsexperimente	34
3.	Reaktionen der (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexe	47
3.1.	Versuche zur Charakterisierung und Funktionalisierung von (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexen mit elektrophilen Reagenzien	50
3.2.	Die Thermolyse von (η^2-Acyl)zirconocen-Verbindungen	56
3.3.	Reaktionen zur chemischen Charakterisierung von (η^2-Diarylketon)zirconocen	64
3.4.	Diskussion	82
4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	96
5.	Beschreibung der Versuche	98
6.	Literaturverzeichnis	165

1. Einleitung

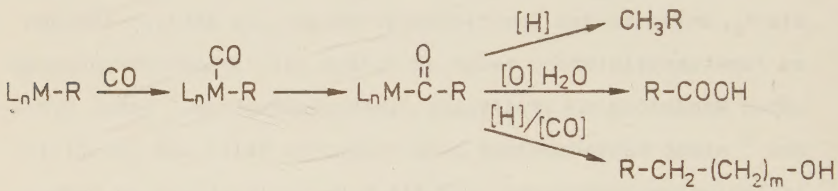
Die überragende praktische Bedeutung der Chemie der Übergangsmetallverbindungen wird in großem Maße von einem Reaktionsmuster getragen, der 1,2-Wanderung eines Liganden an ein gleichzeitig koordiniertes, ungesättigtes Substrat.[1]



In Kombination mit der besonderen Fähigkeit von Übergangsmetall-Komplexen, sonst vergleichsweise reaktionsträge Moleküle, wie H_2, unter milden Reaktionsbedingungen als aktive Liganden zu funktionalisieren, liegt in dieser als "Insertion" bezeichneten Wanderung ein gewaltiges Synthesepotential.[2] Neben Olefinen [3] nimmt Kohlenmonoxid eine besondere Rolle als Substrat in Insertionsreaktionen ein. Als Schlüsselreaktion in bedeutenden katalytischen Prozessen [4] ist dem Studium dieser Einschiebung in die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung besonderes Interesse gewidmet. [1a,5] Zahlreiche Untersuchungen wurden durchgeführt, um den Einfluß der verschiedenen Parameter der oft komplizierten katalytisch-chemischen Reaktionsfolgen auf die Produktbildung im Hinblick auf eine rationale Katalyseplanung zu verstehen. [6]

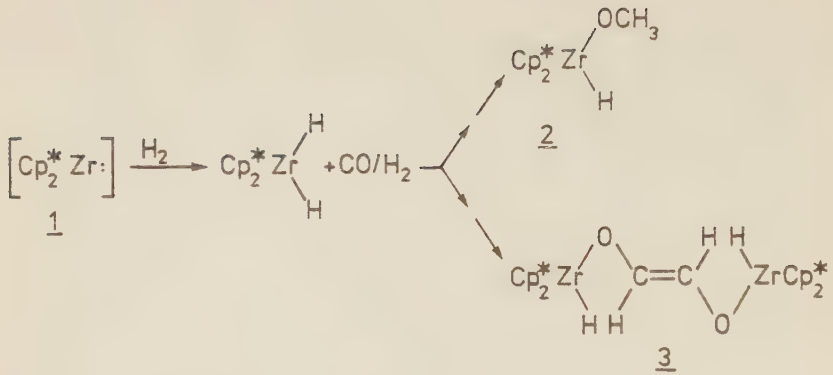
Wenngleich der Begriff "Insertion" - der nur als Beschreibung eines Phänomens verstanden sein will - einen sehr speziellen Reaktionsablauf kennzeichnet, ist er doch am realen Molekül

untrennbar mit einem erweiterten Reaktionsgeschehen verbunden, das im wesentlichen als Abfolge dreier konsekutiver Stadien systematisiert werden kann. Es sind dies a) die Primärkoordination der Reaktionspartner an das Übergangsmetall unter Bildung eines Carbonyl-Komplexes, b) die eigentliche Wanderungsreaktion mit der Bindungsknüpfung der Liganden zum Acyl-Komplex und c) das weitere chemische Verhalten dieser Acyl-Verbindung - je nach Reaktionsbedingungen zum Beispiel eine Reduktion des Acyl-Liganden und gegebenenfalls ein weiterer Aufbau im Sinne einer Homologisierung, oder die direkte Ablösung der Acyl-Struktur vom Metall.



In Abhängigkeit von Metall, Liganden und anderen Reaktionspartnern können sich die metallorganischen Strukturen innerhalb der Reaktionsabfolge auf unterschiedlichen Stufen stabilisieren oder aber sind Bestandteil katalytischer Cyclen. [3a,7] Dabei beanspruchen zunehmend solche katalytischen Verfahren Interesse, deren Produkte letztlich aus einer Reduktion von Kohlenmonoxid durch Wasserstoff hervorgehen, wie Methan- [8] und Methanol-Synthese [9] oder, bei zusätzlicher C-C-Verknüpfung ("Aufbau"), die Fischer-Tropsch-Prozesse. [10]
Um ein umfassendes Bild der mechanistisch komplexen Reaktions-

folgen zu erhalten, ist es wünschenswert, möglichst vielfältige chemische Daten der verschiedenen einzelnen intermediären Stufen zwischen freiem Kohlenmonoxid und den gewünschten Endprodukten wie Alkan oder Alkohol zu gewinnen. [10a] Es ist dabei oft nahegelegt, entsprechende Untersuchungen statt an katalytisch aktiven Systemen anhand geeigneter Modelle in stöchiometrischen Umsetzungen durchzuführen. Bei der intensiven Suche nach geeigneten homogenen Modellsystemen ist inzwischen eine Reihe von Komplexen isoliert und charakterisiert worden, die verschiedene Stufen der Reduktion von Kohlenmonoxid repräsentieren, beginnend mit der Koordination von CO an das Übergangsmetall [1a] über Formyl- [11], Formaldehyd- [12], Hydroxymethyl- [13], Methylen- [14] bis zu Methyl-Metallkomplexen [15]. Die Überführung dieser Spezies ineinander konnte an verschiedenen Beispielen demonstriert werden, wobei jedoch als Reduktionsmittel in allen diesen Fällen nicht molekularer, sondern hydridischer Wasserstoff für die Umsetzungen verwendet werden muß. Molekulare Systeme, die eine Aktivität sowohl gegenüber H_2 als auch CO zeigen, wurden bei Untersuchungen von Komplexen früher Übergangsmetalle gefunden. Erstmalig wurde ein solches System von Bercaw [16] beschrieben. Dieser beobachtete bei der Generierung des reaktiven Bis(η^5- pentamethylcyclopentadienyl)zirconium(II) (1) in Gegenwart eines Gemisches aus molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid konkurrierend neben der Reduktion zu 2 eine reduktive Kupplung zweier CO-Moleküle zu 3.

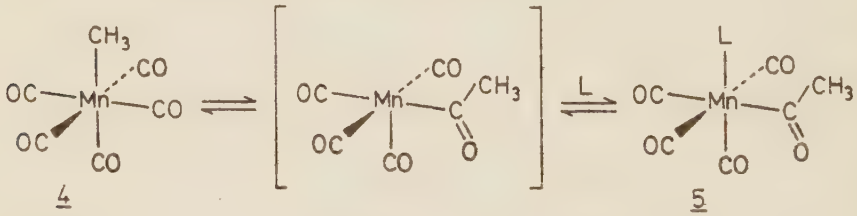


In der Folge wurden weitere Beispiele für ein ähnliches Verhalten organometallischer IV B-Komplexe gefunden. [17] Die hohe Reaktivität macht diese Systeme allerdings weniger geeignet, zu einem Verständnis der komplizierten Reaktionswege zu den beobachteten C-C-Verknüpfungsprodukten beizutragen. So konnten beispielsweise wichtige postulierte Intermediärprodukte nicht experimentell in ihrer Struktur gesichert werden. Die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen enthalten ungewöhnliche Einzelschritte und haben teilweise spekulativen Charakter. [18]
Um einen Einblick in den Ablauf derartiger C-C-Verknüpfungsreaktionen zu erhalten, haben wir nach entsprechenden Verbindungen gesucht, die es erlauben, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß eine experimentelle Beobachtung und chemische Charakterisierung wichtiger Zwischenprodukte der Carbonylierungsreaktion früher Übergangsmetalle erzielt werden kann.
Ein für diese Problemstellung geeignetes System fanden wir in

der Umsetzung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Komplexen mit Kohlenmonoxid. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

2. Die Bildung von (η^2-Acyl)bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen

Das Studium der Insertionsreaktionen von Kohlenmonoxid in die Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindung hat sich lange Zeit auf Komplexe der elektronenreichen d-Metalle konzentriert. [1a] In einer typischen Reaktion setzt sich ein stabiler 18-Elektronen-Carbonyl-Komplex [7] (4), der über einen cis-ständigen Alkyl- oder Aryl-Liganden verfügt, in Gegenwart eines extern zugefügten Donor-Liganden zum entsprechenden Acyl-Komplex (5) um. [19] Der eigentliche C-C-Verknüpfungsschritt wurde von Noack und Calderazzo [20] am Beispiel der Insertionsreaktion von Methyl(pentacarbonyl)mangan(I) (4) als 1,2-Wanderung der Alkyl-Gruppe vom Metall zum Carbonyl-Kohlenstoff eines benachbarten terminalen CO-Liganden erkannt.



4 5

Der mechanistische Ablauf der Carbonylierung von Dialkyl- und Diarylmetallocen-Komplexen von Metallen der Gruppe IV B weicht jedoch von dem der Mehrzahl der beschriebenen CO-Insertionsprozesse an Verbindungen anderer Metalle ab. Ein grundlegender Unterschied liegt in der Struktur der erhaltenen Reaktionsprodukte der Insertion des Kohlenmonoxides in die Metall-C-σ-

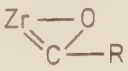
Bindung. Neben der Knüpfung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff- und einer neuen Metall-Kohlenstoff-Bindung wird hier zusätzlich die Ausbildung einer weiteren, thermodynamisch günstigen Bindungsbeziehung zwischen dem Acyl-Sauerstoff und dem verhältnismäßig elektropositiven IV B-Metall beobachtet. Wie anhand der Röntgenstrukturanalysen zweier Beispiele von Acyl-Komplexen dieser Substanzklasse gezeigt werden konnte, bleibt dabei im wesentlichen die pseudotetraedrische Geometrie des Ausgangsmaterials im Produkt erhalten (Schema 1). [21] Die zusätzliche Metall-O-Bindung der η^2-gebundenen Acyl-Einheit ist zentral zwischen den beiden σ-Liganden in der den Cp-Metall-Cp-Winkel halbierenden Hauptebene angeordnet.+

Schema 1: Struktur von (η^2-Acetyl)methylbis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(IV) und (η^2-Acetyl)bis(η^5-cyclopentadienyl)titan(IV)chlorid [21]

Mit dieser Struktur wurde erstmals die besondere Bindungsfähigkeit des Acyl-Liganden als 4-Elektronen-Donor nachgewiesen,

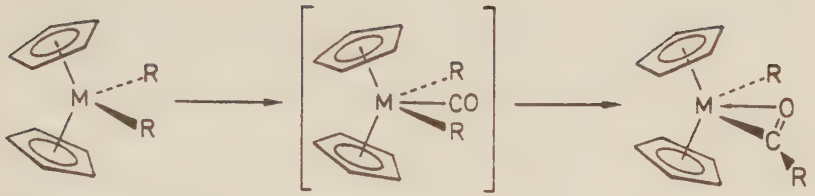
---

+ Aus dem verkürzten Bindungsabstand der Zr-C(Acyl)-Bindung schließen Floriani et al.[21] auf die Beteiligung einer Carben-Komplex-artigen Grenzstruktur:



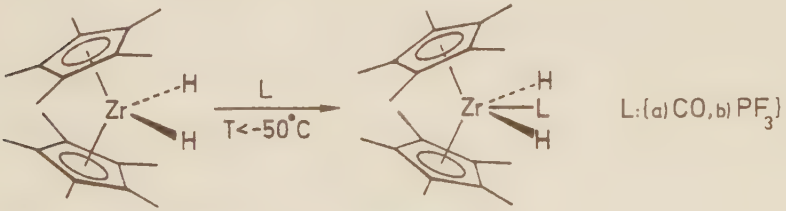
die in der Literatur zur Erklärung experimenteller Daten bei CO-Insertionsreaktionen an Komplexen späterer Übergangsmetalle als Intermediate diskutiert wurde, jedoch nicht direkt beobachtet werden konnte. [1a,5,36]

Eine weitere Besonderheit liegt im Reaktionsprofil der Carbonylierung dieser 16-Elektronen-d^0-Metallocen-Komplexe. Anders als bei den beständigen (Alkyl)carbonyl-Komplexen später Übergangsmetalle [1a] ist hier dem Insertionsreaktionsschritt die Ausbildung des entsprechenden Carbonyl-Komplexes vorgelagert, da zunächst kein koordiniertes Kohlenmonoxid im Ausgangsmaterial enthalten ist. Entsprechend postulierte Floriani [22] einen einfachen zweistufigen Reaktionsverlauf zur Beschreibung der Insertion an Substraten des Typs $Cp_2M(IV)R_2$ (6) mit Kohlenmonoxid. Im ersten Schritt bildet sich demnach unter Anlagerung von CO an 6 ein koordinativ gesättigter 18-Elektronen-Carbonyl-Komplex 7 aus. Dieser Struktur wird jedoch eine erhöhte Reaktivität zugeschrieben, da in einem formal d^0-konfigurierten Carbonyl-Komplex kein wesentlicher Beitrag einer Rückbindung zur Stabilität der Metall-CO-Gruppierung zu erwarten sein sollte. [23,24] Die hierdurch erleichterte nachfolgende 1,2-Verschiebung der Alkyl- bzw. Aryl-Gruppe vom Metall zum Carbonyl-Kohlenstoff sollte dann unter gleichzeitiger Ausbildung der bindenden Wechselwirkung zwischen Acyl-Sauerstoff und Metall direkt zum beobachteten Endprodukt 8 führen.



6 7 8

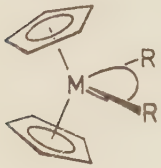
Als eine eindrucksvolle Bestätigung dieses von Floriani postulierten Carbonylierungsmechanismus wurden Experimente von Bercaw et al.[18,25] gewertet. Sie beobachteten bei der Carbonylierung von Bis(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)zirconium(IV)-dihydrid (9) bei tiefen Temperaturen eine in Lösung bis -50°C beständige Substanz, der aufgrund spektraler Daten (NMR, IR) die Struktur eines Carbonyl-Komplexes mit zentral koordiniertem CO (10a) zugeordnet wurde. Eine analoge Verbindung 10b wurde in der Umsetzung von 9 mit Phosphortrifluorid erhalten.



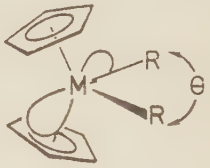
9 10

Eine Übertragung der postulierten Reaktionsfolge auf weitere vergleichbare Umsetzungen [26] wurde besonders durch diese Beobachtung der Strukturen 10 gestützt. Dabei wurde unserer An-

sicht nach jedoch nicht hinreichend beachtet, daß dieser Reaktionsmechanismus nicht mit den heute allgemein akzeptierten Vorstellungen von den Bindungsverhältnissen gewinkelter Metallocen-Verbindungen in Einklang steht. Zur Ausbildung der Bindungen zu den vier Liganden werden in diesen Komplexen von den neun zur Verfügung stehenden Orbitalen des tetragonal koordinierten Metalls acht benötigt. Für das verbleibende neunte Orbital, das für die beobachtete Chemie dieser Verbindungen ausschlaggebend ist [28], werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten der räumlichen Anordnung - in zentraler (11) oder lateraler (12) Position zu den beiden σ-Liganden - diskutiert.



11



12

Der Bevorzugung der Beschreibung 11 durch Ballhausen und Dahl [27] wurde in der Folge durch Alcock [29] und M.L.H. Green et al.[30,31] widersprochen. Die Beobachtung einer Verringerung des Bindungswinkels θ der σ-Liganden mit zunehmender Elektronendichte am Metall von typischen 97° (Cp_2ZrCl_2) für d^0- über 86° (Cp_2NbCl_2) für d^1- und 82° (Cp_2MoCl_2) für d^2-konfigurierte Metallocen-Verbindungen wird besser verstanden mit der Orientierung des Orbitals entlang der Z-Achse. Spektroskopische Untersuchungen an zahlreichen Metallocen-Komplexen [32,33] be-

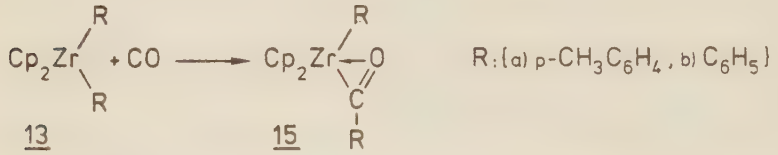
finden sich ebenfalls mit diesem Bindungsmodell in Einklang. Ein besonders eindrucksvolles Experiment wurde von Peterson und Dahl [33a] vorgestellt. Sie führten eine quantitative Einkristall-Elektronenspinresonanz-Untersuchung an Cp_2VS_5 - verdünnt im isostrukturellen diamagnetischen Cp_2TiS_5 - durch. Aufgrund der Anisotropie der Hyperfein-Kopplung des ^{51}V-Kernes mit dem ungepaarten Elektron des d^1-Komplexes wurde das halbbesetzte Orbital in seiner Hauptkomponente entsprechend der Beschreibung 12 als $3d_{z^2}$ (93%) und einem kleinen Beitrag eines $3d_{x^2-y^2}$ (7 %) identifiziert.

Naturgemäß können die genannten, an d^1- und d^2-Komplexen so erfolgreichen spektroskopischen Untersuchungen im Prinzip keine Aussage über energetische Verhältnisse und Symmetrie eines unbesetzten Akzeptororbitales machen, wie es zur Bindung eines eintretenden CO-Moleküls in Metallocen-Komplexe der Gruppe IV B verfügbar sein muß. Quantenmechanische Rechnungen von Brintzinger [34] sowie Lauher und Hoffmann [35] zu diesem Problem schreiben jedoch auch diesem Akzeptororbital eine Symmetrie entsprechend 12 mit bevorzugter Ausrichtung entlang der Z-Achse zu.

Demnach wäre zu erwarten, daß Kohlenmonoxid in 6 nicht, wie von Floriani vorgeschlagen, in die zentrale Position eintritt, sondern daß eine kinetische Bevorzugung der Bindungsbildung in lateraler Position resultieren sollte. Wegen dieser Diskrepanz entschlossen wir uns, den Verlauf der Carbonylierungsreaktion von Zirconocen(IV)-Verbindungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen detailliert zu untersuchen.

2.1. Die Carbonylierung von Arylzirconocen-Komplexen

In schneller Reaktion nehmen Lösungen von Diarylzirconocen (13) unter Normaldruck im Temperaturbereich von +30°C bis -40°C ein Äquivalent Kohlenmonoxid auf. Stets wird ein Reaktionsprodukt erhalten, dem nach Floriani [22] die Struktur eines η^2-Acyl-Komplexes (15) zukommt.



Die Zuordnung der Struktur 15 stützt sich dabei auf den Vergleich spektroskopischer Daten mit denen analoger Verbindungen, deren Struktur röntgenographisch bestimmt wurde (Schema 1). Am Beispiel des (η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocens (15a) sind die charakterisierenden spektroskopischen Eigenschaften eines η^2-Acyl-Komplexes gut darstellbar. [37] So zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum+ von 15a (Abbildung 1) bei δ = 5,28 ppm das Singulett der zehn magnetisch äquivalenten Protonen der η^5-Cyclopentadienyl-Liganden der gewinkelten Zirconocen-Einheit; die Methylgruppen des p-Tolyl- bzw. des p-Toluoyl-Liganden treten bei δ = 2,01 ppm und 2,48 ppm auf. Im Resonanzbereich aromatischer Protonen lassen sich zwei sich überlappende AA'BB'-Spin-Syste-

---

+ Die Resonanzsignale zeigen eine Temperaturabhängigkeit. Zum besseren Vergleich korrespondierender Verbindungen sind jeweils gleiche Aufnahmebedingungen der Spektren gewählt.

me erkennen, deren Zuordnung zu den beiden chemisch verschiedenen p-Tolyl-Gruppen durch Vergleich mit (p-Toluoyl)zirconocenhalogenid vorgenommen werden konnte. Bei tieferem Feld absorbiert demnach die p-Toluoyl-Einheit - δ = 7,3 ppm (ν_A) und 8,3 ppm (ν_B) -, bei höherem Feld der p-Tolyl-Ligand - δ = 6,8 ppm (ν_A) und 7,8 ppm (ν_B).

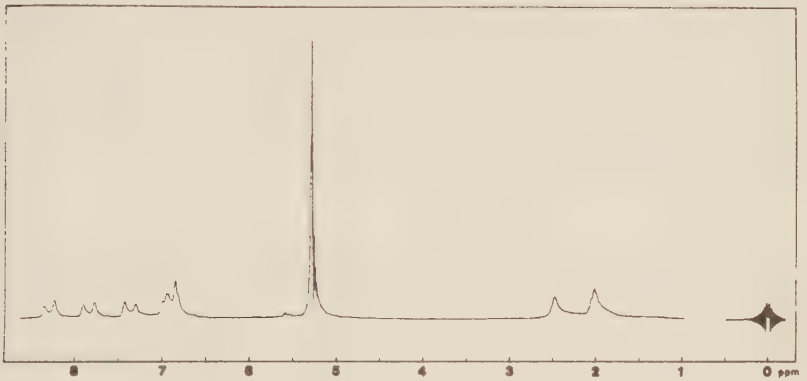


Abb. 1: ^{1}H-NMR-Spektrum von 15a (60 MHz, Toluol-D_8, -75°C, rel. TMS)

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von (p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen (15a) (Abbildung 2) lassen sich vier Resonanzbereiche der unterschiedlichen ^{13}C-Kerne erkennen.[38,39] Bei hohem Feld (δ = 21,4 ppm bzw. 22,3 ppm) erscheinen die Methyl-Kohlenstoffe der unterschiedlichen p-Tolyl-Einheiten, bei δ = 105,6 ppm die Signale der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe; zwischen δ = 125 ppm und 168 ppm treten die acht zu erwartenden Resonanzlinien der aromatischen p-Tolyl-Kohlenstoffe auf. Mit einer außergewöhnlichen Shiftlage von δ = 301 ppm fällt das Sig-

nal des Acyl-C-Atoms+ auf, einem Bereich, der zwischen der üblicherweise beobachteten Resonanzlage von η^1-Acyl- [39] und Carben-Komplexen [40] liegt und die ungewöhnlichen elektronischen Verhältnisse am "Carbonyl"-Kohlenstoff der η^2-Acyl-Einheit anzeigt.

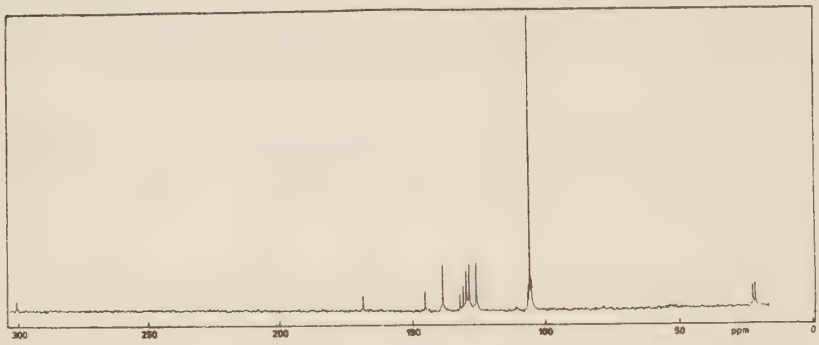


Abb. 2: ^{13}C-NMR-Spektrum von (p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen (15a) (22,63 MHz; $CDCl_3/CD_2Cl_2$ 2:3; -74°C; int. Standard $CDCl_3$, 77,0 ppm rel. TMS)

Das IR-Spektrum von 15a - in Abbildung 5 teilweise wiedergegeben - zeigt neben den bekannten Absorptionen der C-H- und C-C-Schwingungen der p-Tolyl-Einheiten [43] die als charakteristisch für die gewinkelte Metallocen-Struktur beschriebenen Banden [41] bei 3080 cm^{-1} (C-H-Streckschwingung), 1440 cm^{-1} (C-C-Streckschwingung), 1017 cm^{-1} (C-H-Deformationsschwingung "in plane"), und 820 cm^{-1} (C-H-Deformationsschwingung "out of plane"). Auf-

---

+ Eine derartige Resonanzlage scheint charakteristisch für (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexe; s. Kapitel 3.1. dieser Arbeit.

fallend ist die starke Verschiebung der C=O-Streckschwingung zu niedrigeren Frequenzen (ν_{CO} = 1505 cm^{-1}), die als typisches Merkmal für das Vorliegen einer η^2-Acyl-Struktur - im Gegensatz zum η^1-Acyl-Komplex - gewertet werden kann. [21a,42]

Einen völlig anderen Verlauf der Carbonylierungsreaktion von 13a beobachten wir bei Temperaturen unterhalb von -70°C. In einer vergleichsweise langsamen Reaktion (ca. 0,2 M Lösung in Toluol, $\tau_{1/2} \approx$ 20 Minuten) wird ausschließlich ein Reaktionsprodukt 14a erhalten, das sich in seinen spektroskopischen Eigenschaften von dem bei höheren Temperaturen entstandenen 15a unterscheidet. Im Gegensatz zu 15a, das bei Raumtemperatur unter Schutzgas stabil ist, erweist sich das bei tiefer Temperatur erhaltene Carbonylierungsprodukt 14a als thermisch außerordentlich labil. Eine Isolierung der reinen Substanz gelang daher nicht. Die Charakterisierung durch spektroskopische Messungen und chemische Reaktionen konnte jedoch bei tiefen Temperaturen in geeigneten Lösungsmitteln vorgenommen werden.

Auffallend ist die Ähnlichkeit der spektralen Daten von 14a im Vergleich mit denen von 15a. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 3) von 14a läßt sich das Singulett bei δ = 5,57 ppm der Zirconocen-Einheit zuordnen; wieder sind zwei unterschiedliche p-Tolyl-Gruppen zu identifizieren, deren Methyl-Protonen bei δ = 1,90 ppm und 2,44 ppm erscheinen. Die zugehörigen Aromaten-Signale zeigen zwei überlappende AA'BB'-Spin-Systeme, mit Resonanz bei δ = 7,2 ppm (ν_A) und 8,2 ppm (ν_B) und bei δ = 6,8 ppm (ν_A) und 7,7 ppm (ν_B).

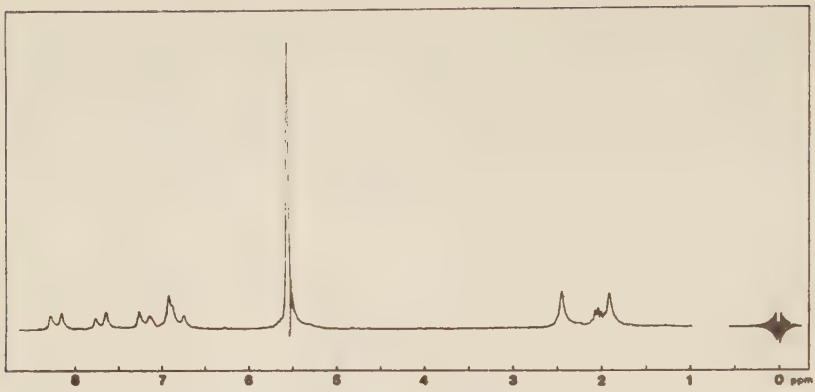


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektrum von 14a (60 MHz, Toluol-D_8, -75°C, rel. TMS)

Das ^{13}C-NMR-Spektrum in Abbildung 4 zeigt eine äquimolare Mischung[+] der Carbonylierungsprodukte 15a und 14a, deren strukturelle Verwandtschaft sich hier besonders augenfällig äußert: Alle Resonanzen sich entsprechender Kohlenstoffe beider Verbindungen treten gleichsam als "Dublett" auf, bzw. werden nicht aufgelöst (Methyl-Gruppen der p-Tolyl-Einheiten). Eine besondere Beachtung gilt den Resonanzlinien bei sehr tiefem Feld: Nur um 1 ppm vom Signal des Acyl-Kohlenstoffes der bei Raumtemperatur stabilen Verbindung 15a getrennt findet sich bei δ = 300 ppm die Resonanz eines Kohlenstoffatoms des thermisch labilen 14a.

[+] Die besondere Kühltechnik des verwendeten ^{13}C-NMR-Gerätes verlangt ein Einsetzen des Probenröhrchens bei Raumtemperatur; eine kurzfristige Erwärmung der Proben ist somit unvermeidbar.

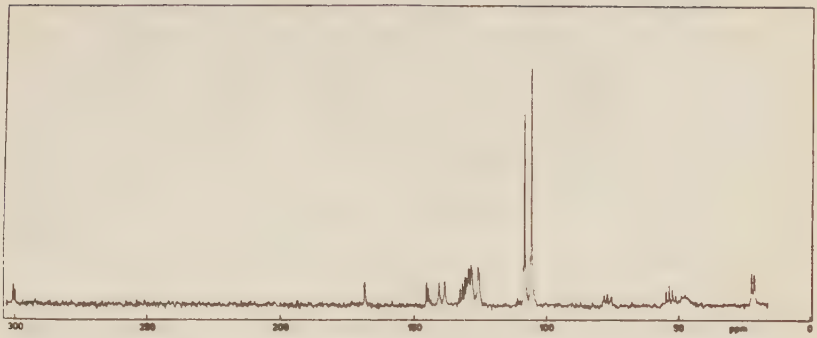


Abb. 4: ^{13}C-NMR-Spektrum einer Mischung aus 14a und 15a (22,63 MHz; $CDCl_3/CD_2Cl_2$ 2:3; -74°C; int. Standard $CDCl_3$, 77,0 ppm rel. TMS)

Die Carbonylierungsprodukte 14a und 15a zeigen auch in ihren IR-Spektren nur wenig charakteristische Unterschiede. Wie bei 15a können für 14a wieder die Absorptionsbanden der gewinkelten Cp_2Zr-Einheit und die verschiedenen Schwingungen der Aromaten zugeordnet werden, bei meist nur geringfügig verschobenen Wellenzahlen. Abbildung 5 zeigt ausschnittweise gegenübergestellt die IR-Spektren beider Carbonylierungsprodukte. Eine der C=O-Streckschwingung zuzuschreibende Absorption findet sich für 14a nicht oberhalb 1500 cm^{-1} (ν_{CO}(15a) = 1505 cm^{-1}). Beim langsamen Erwärmen der Lösung von 14a in der IR-Meßzelle auf -60°C (Abbildung 5b,c) verliert eine breite Bande bei ν = 1480 cm^{-1} an Intensität zugunsten der Absorption bei 1505 cm^{-1} von 15a.

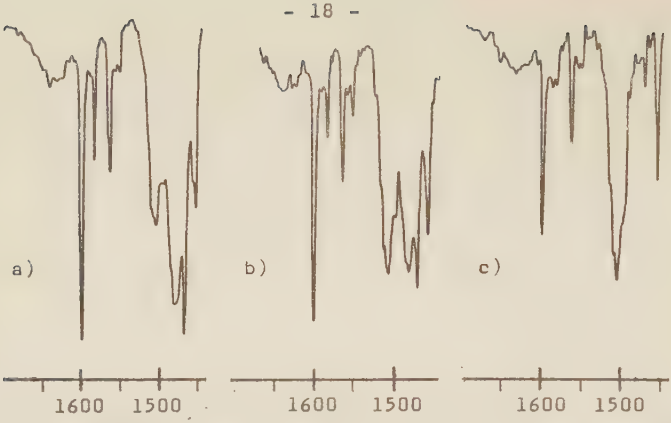
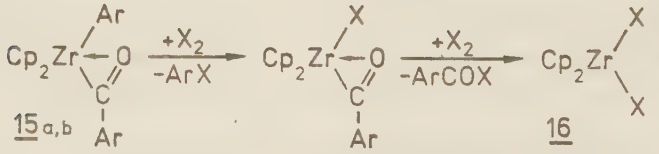


Abb. 5: IR-Spektren der Carbonylierungsprodukte von Di-p-tolylzirconocen (CH_2Cl_2, kompensiert, -70°C) a) 14a; b) 14a nach kurzem Erwärmen auf -60°C; c) 15a

Eine weitere Charakterisierung des bei tiefer Temperatur erhaltenen Carbonylierungsproduktes 14a erfolgt anhand chemischer Reaktionen. Wir konnten zeigen, daß unter geeigneten Reaktionsbedingungen durch die Umsetzung mit Halogenen[+] selektiv der σ-Aryl-Ligand von (η^2-Aroyl)arylzirconocen-Komplexen (15) unter Bildung von (η^2-Aroyl)zirconocenhalogenid und Arylhalogenid abgespalten werden kann. Mit weiterem Halogen werden Zirconocendihalogenid 16 und das entsprechende Aroylhalogenid gebildet.



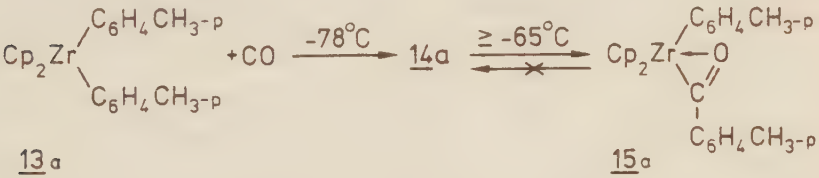
15 a,b 16

Ar: {a) p-$CH_3C_6H_4$, b) C_6H_5} X: {J_2, Br_2}

[+] Kapitel 3.1. dieser Arbeit

Auch das Carbonylierungsprodukt 14a setzten wir bei ~78°C durch Zugabe sehr kleiner Mengen Bromlösung um. Es war der entsprechende Reaktionsverlauf zu beobachten: Zunächst kann ^{1}H-NMR-spektroskopisch die Bildung von (η^2-p-Toluoyl)zirconocenbromid und p-Bromtoluol festgestellt werden; mit zusätzlichem Brom bilden sich Zirconocendibromid (16d) und p-Toluoylbromid.

Das Erwärmen einer in situ gewonnenen Lösung von 14a auf Temperaturen oberhalb -65°C bewirkt die irreversible Umlagerung der Verbindung. Dabei wird die quantitative Bildung von (η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen (15a) als einzigem Produkt dieser thermisch induzierten Reaktion beobachtet.



13a 15a

Die Umlagerung von 14a in 15a läßt sich quantitativ bequem im ^{1}H-NMR-Spektrometer bei Temperaturen um -60°C anhand der Cp-Signale beider Verbindungen verfolgen. Die Reaktion kann gut durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden. Wir ermitteln eine Gibbs-Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\ddagger}_{-59°C}$ = 15,6 ± 0,2 kcal mol^{-1}. Einen Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Thermolyse konnten wir nicht nachweisen; im Rahmen der Meßgenauigkeit fanden wir in den Lösungsmitteln Toluol-D_8, $CFCl_2H$, $CDCl_3/CD_2Cl_2$ 2:3

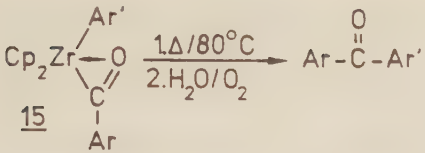
und Toluol-D_8/CH_3OH 1:2 [+] vergleichbare Werte. Wir vermuten, daß es sich bei dieser Thermolysereaktion um eine intramolekulare Umlagerung des bei tiefer Temperatur gewonnenen Carbonylierungsproduktes 14a in 15a handelt. Als attraktive Alternative dieses Reaktionsverlaufes können wir eine geschwindigkeitsbestimmende Decarbonylierung von 14a und eine nachfolgende Re-Addition unter Bildung von 15a - kinetisch von einem intramolekularen Verlauf nicht unterscheidbar - durch ein Abfangexperiment ausschließen. Dazu wird zu einer Lösung von 14a bei tiefer Temperatur ein Überschuß (zweifach) an Diphenylzirconocen (13b) gegeben und diese Mischung unter fortlaufender Kontrolle des ^{1}H-NMR-Spektrums bis zur vollständigen Abreaktion von 14a auf -65°C erwärmt. Als Produkte dieser Reaktion sind je nach Verlauf verschiedene Mischungen unterschiedlich substituierter (η^2-Aroyl)aryl- und Diarylzirconocen-Verbindungen zu erwarten. Die Analyse der Ligandensysteme beider Komplextypen erfolgt anhand zweier unabhängiger intramolekularer Abbaureaktionen, deren organische Produkte direkt auf die metallorganischen Vorläufer schließen lassen. So konnten wir eine Kupplung der σ-Liganden von (η^2-Aroyl)arylzirconocen (15) zum Diarylketon durch eine Thermolyse und anschließende oxidative Aufarbeitung erzielen [++]; die analoge intramolekulare Liganden-Kupplung von Diarylzirconocen (13) zum entsprechenden Bi-

---

[+] Eine Reaktion mit dem protischen Lösungsmittel findet unter den Umlagerungsbedingungen nicht statt.

[++] Kapitel 3.2. dieser Arbeit.

phenyl fand Erker [44] bei der Photolyse solcher Komplexe.



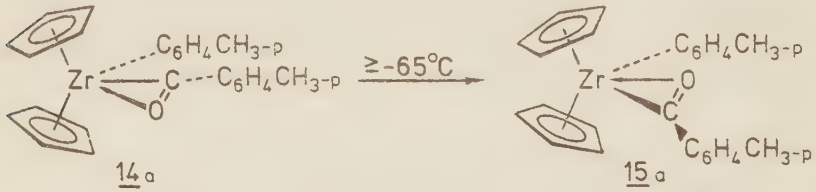
15 $\quad$ Ar, Ar': {C_6H_5, p-$CH_3C_6H_4$}

13

Nach Anwendung dieser beiden Reaktionen auf die zu untersuchende Reaktionsmischung wurden Biphenyl sowie Di-p-tolylketon als einzige Produkte ermittelt. Das zugefügte Diphenylzirconocen bleibt trotz einer Di-p-tolylzirconocen vergleichbaren Reaktivität gegenüber CO offenbar von der Umlagerung von 14a unbeeinflußt. Wir erhalten somit keinen Hinweis auf eine intermolekulare CO-Übertragung im Verlauf dieser Reaktion.

Die Zuordnung der Struktur von 14a läßt sich aufgrund der erhaltenen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften vornehmen. Diese experimentellen Daten legen sämtlich die Beschreibung von 14a als η^2-Acyl-Komplex, und damit als isomere Struktur zum (η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen 15a nahe. Hinweise auf äquivalente Ligandensysteme der beiden Komplexe lassen sich neben den NMR-Spektren insbesondere der Abbaureaktion mit Brom sowie dem IR-Spektrum entnehmen, das eine alternative Formulierung für 14a als Carbonyl- oder η^1-Acyl-Komplex nicht zuläßt. [45] Die Möglichkeit der Bildung isomerer η^2-Acyl-Verbindungen erscheint zunächst ungewöhnlich, läßt sich aber

unter Berücksichtigung der besonderen strukturellen Merkmale solcher Komplexe verstehen. Wenn für (η^2-p-Toluoyl)-p-tolyl-zirconocen (15a) eine analoge Struktur wie für die röntgenographisch untersuchten Vertreter dieser Substanzklasse (Schema 1) vorausgesetzt werden kann, so ist neben der zentralen Orientierung des Sauerstoffs des η^2-Acyl-Liganden eine weitere Anordnung denkbar, in der das O-Atom lateral an das Zentralmetall koordiniert ist. Die begünstigte 18-Elektronen-Struktur am Metall wird in dieser Geometrie ebenso erreicht. Nach dieser Strukturzuordnung fassen wir den thermolabilen Komplex 14a als ein erstmals beobachtetes Beispiel für dieses andere mögliche Isomere der η^2-Acyl-Verbindung 15a auf.



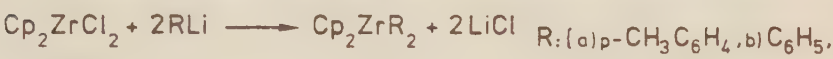
14a 15a

Die beobachtete thermisch induzierte Umwandlung von 14a in 15a ist somit als Isomerisierungsreaktion zweier stereoisomerer Verbindungen zu verstehen.

Die Bildung eines thermodynamisch weniger günstigen η^2-Acyl-Isomeren bei der Carbonylierung bei tiefer Temperatur sollte im Prinzip nicht auf das beschriebene Beispiel beschränkt sein, sondern auch an Komplexen mit anderen Liganden beobachtet werden können. Zur Überprüfung dieser Forderung haben wir eine Reihe weiterer Arylzirconocen-Komplexe synthetisiert und mit

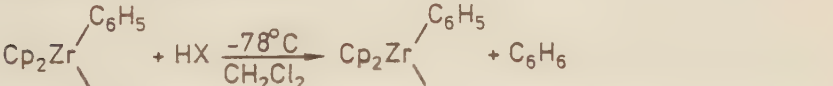
Kohlenmonoxid umgesetzt.

Für die Darstellung symmetrisch substituierter Diarylzirconocene (13) als Ausgangsmaterial ist allgemein die Reaktion von Zirconocendichlorid (16e) mit Aryllithium-Verbindungen geeignet.

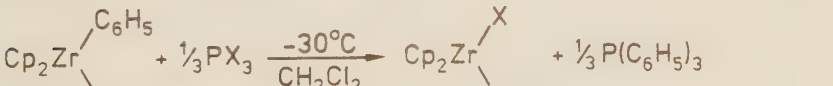


Neben Di-p-tolylzirconocen [44] (13a) wurden auf diese Weise noch Diphenylzirconocen [46] (13b) und Di-p-anisylzirconocen (13c) gewonnen.

Die Synthese von Arylzirconocen-Verbindungen mit zwei unterschiedlichen σ-Liganden ließ sich ausgehend von Diphenylzirconocen (13b) auf verschiedenen Wegen realisieren. So wurde durch Protonolyse von 13b die Einführung eines Phenylthio- bzw. Phenoxy-Liganden erreicht.

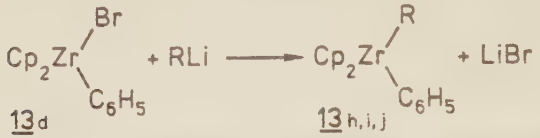


Durch Umsetzung mit Phosphortrihalogeniden ließ sich unter milden Reaktionsbedingungen selektiv eine Phenyl-Gruppe von 13b durch Halogen substituieren.



Die Reaktion der Phenylzirconocenhalogenide 13d und 13e mit Methyl- bzw. Aryllithium eröffnete den Zugang zu den Komplexen

13h, i und j, die jeweils über zwei Zr-C-σ-Bindungen zu unterschiedlichen organischen Gruppierungen verfügen.



13d 13h,i,j

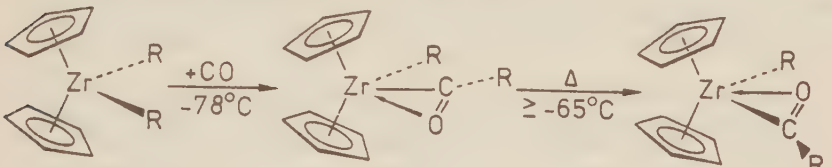
R:{h) CH_3, i) p-$CH_3C_6H_4$, j) p-$CH_3OC_6H_4$}

Die so gewonnenen Arylzirconocen-Komplexe 13d-j wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Kohlenmonoxid umgesetzt.

Bei Raumtemperatur und Normaldruck nehmen Lösungen der Diarylzirconocen-Komplexe 13b und 13c in kurzer Zeit ein Äquivalent CO auf. Die erhaltenen Reaktionsprodukte 15b und 15c wurden isoliert und zeigen bei der Charakterisierung ein Verhalten analog zu 15a. Das Vorliegen eines η^2-Aroyl-Liganden bei diesen Produkten kann an den charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften, insbesondere der ^{13}C-Resonanz der Acyl-Kohlenstoffe (δ = 307,6 ppm (15b), δ = 301,2 ppm (15c)) sowie der IR-Spektren (ν_{CO} = 1511 cm^{-1} (15b), ν_{CO} = 1495 cm^{-1} (15c)) erkannt werden.

Die Tieftemperatur-Carbonylierung (-78°C, 1 bar CO, Toluol, $\tau_{1/2}$ ~ 20 Minuten) der Komplexe 13b und 13c erfolgt wie erwartet zu von 15b und 15c verschiedenen Produkten, denen wir aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (Tabelle 1) die Strukturen der gesuchten isomeren η^2-Acyl-Komplexe 14b und 14c zuordnen. Ein Erwärmen der Lösungen dieser Verbindungen auf Temperaturen oberhalb von -65°C führt zur irreversiblen Umlagerung in die η^2-Acyl-Komplexe 15b bzw. 15c. Offenbar zeigen die Diarylzirco-

nocene ein einheitliches Verhalten gegenüber Kohlenmonoxid unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen.



13 14 15

R: {a) p-$CH_3C_6H_4$, b) C_6H_5, c) p-$CH_3OC_6H_4$}

Tab. 1: ^{1}H-NMR-Daten der (η^2-Aroyl)arylzirconocene 14a,b,c und 15a,b,c (60 MHz, $CDCl_3/CD_2Cl_2$ 2:3, -75°C, δ ppm rel.TMS)

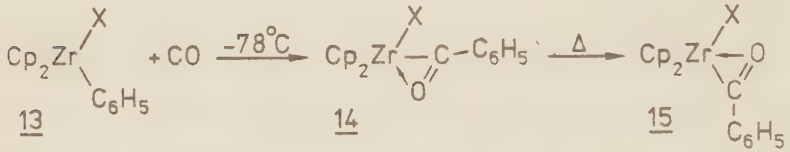
Komplex	R	Cp	ZrC(=O)-R [a]		p-CH_3	Zr-R [a]		p-CH_3
14b	Phenyl	5,78	7,95	7,5	/	7,0		/
15b	Phenyl	5,60	8,0	7,6	/	7,1		/
14a	p-Tolyl	5,75	7,95	7,27	2,44	7,46	6,89	2,3
15a	p-Tolyl	5,61	7,97	7,37	2,48	7,81	7,06	2,29
14c	p-Anisyl	5,82	7,92	6,87	3,92	7,52	6,73	3,78
15c	p-Anisyl	5,68	8,14	7,13	3,95	8,01	7,0	3,78

[a] Die Protonen der p-disubstituierten Aromaten treten als AA'BB'-Spin-System auf. Angegeben sind jeweils ν_A und ν_B.

Die Verbindungen 13d,e,f,g, die π-Donor-Liganden enthalten, zeigen relativ zu Diarylzirconocen-Verbindungen (13a,b,c) eine deutlich verminderte Reaktivität in der Umsetzung mit Kohlenmonoxid. Als Produkte der Carbonylierung bei Raumtemperatur

und Normaldruck werden die η^2-Aroyl-Komplexe 15d,e und f erhalten; eine Ausnahme bildet (Phenoxy)phenylzirconocen (13g), das unter diesen Reaktionsbedingungen inert gegenüber Kohlenmonoxid ist.

Bei -78°C reagieren im Verlauf von etwa fünf Stunden Phenylzirconocenbromid (13d) zu 40%, Phenylzirconocenchlorid (13e) zu 25% und (Phenylthio)phenylzirconocen (13f) zu nur 10% zu den isomeren η^2-Acyl-Komplexen 14d,e und f.



X: {d) Br, e) Cl, f) SC_6H_5}

Eine isomerenfreie Erzeugung der Tieftemperatur-Carbonylierungsprodukte 14d,e und f war nicht möglich; wegen der langen Reaktionszeiten waren diese Produkte nicht frei von ihrem thermischen Folgeprodukt darzustellen.

Die unterschiedlich substituierten (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexe 14a-f sind von vergleichbarer Stabilität in Bezug auf die thermisch induzierte Umlagerung zu den thermodynamisch begünstigten Carbonylierungsprodukten 15a-f. Die Gibbs-Aktivierungsenergie der Isomerisierung der η^2-Benzoyl-Verbindung 14b wurde mit $\Delta G^{\ddagger}_{-59°C}$ = 15,2 ± 0,2 kcal mol^{-1} bestimmt, die des η^2-Anisoyl-Komplexes 14c mit $\Delta G^{\ddagger}_{-63°C}$ = 15,6 ± 0,2 kcal mol^{-1}. Wegen der geringen Ausbeute der Tieftemperatur-Carbonylierungsprodukte

14d-f erschien eine kinetische Auswertung der Reaktion innerhalb sinnvoller Fehlergrenzen hier nicht möglich. Eine Abschätzung der Halbwertszeiten der Umlagerung von 14d-f in 15d-f wurde anhand der Cp-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum vorgenommen.

Tab. 2: Thermische Isomerisierung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-aroylzirconium-Komplexen ($Cp_2ZrR^1(COR^2)$; 14→15)

14/15	a	b	c	d	e	f	h
R^1	p-Tolyl	Ph	p-Anisyl	Br	Cl	SPh	CH_3
R^2	p-Tolyl	Ph	p-Anisyl	Ph	Ph	Ph	Ph
$T_{isom}/^oC$	-59	-59	-63	-65	-70	-57	-53
$\Delta G^{\ddagger}_T$ a)	15,6	15,2	15,6	b)	b)	b)	15,1

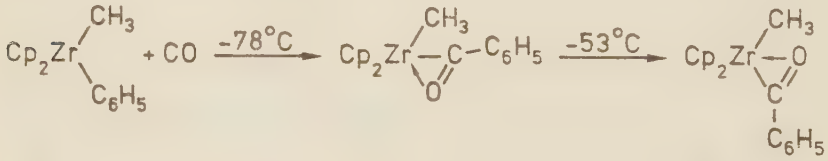
a) ± 0,2 kcal mol^{-1} b) $\tau_{1/2} \simeq$ 10 min

Die Isomerisierungen der strukturell verschiedenen η^2-Aroyl-Komplexe verlaufen demnach mit sehr vergleichbaren Geschwindigkeiten, was gleichermaßen für die Produkte der Carbonylierung der Zirconocen-Komplexe 13h,i und j mit zwei unterschiedlichen σ-(C)-Liganden zutrifft .

Bei der Reaktion dieser Verbindungen (13h,i,j) mit Kohlenmonoxid sollten jeweils prizipiell zwei Insertionsprodukte durch Konkurrenz der beiden Zr-C-σ-Bindungen gebildet werden können. Wir beobachten jedoch in der Umsetzung von (Methyl)phenylzirconocen (13h) mit CO bei Raumtemperatur einen regiospezifischen Reaktionsverlauf. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der resultierenden Acyl-Verbindung zeigt eine Resonanz bei δ = 5,67 ppm entsprechend

den zehn Protonen der Bis(η^5-cyclopentadienyl)-Liganden, Absorptionen der Wasserstoffe des Aromaten bei δ = 7,67 ppm und 8,13 ppm und ein weiteres Signal einer Methyl-Gruppe bei δ = 0,13 ppm. Ein Vergleich mit der typischen ^{1}H-NMR-Absorptionslage einer Zr-Methyl-Einheit (13h, $\delta(CH_3)$ = 0,11 ppm) und einer Zr-η^2-Acetyl-Gruppierung (13k, $\delta(COCH_3)$ = 3,43 ppm) läßt die hohe Bevorzugung der CO-Insertion in die Zr-C(Phenyl)-Bindung von 13h erkennen. ^{1}H-NMR-spektroskopisch wird die Selektivität der Insertion in die Zr-C(Aryl)-Bindung an diesem Substrat mit über 97% abgeschätzt.

Setzten wir 13h bei einer Temperatur von -78°C mit Kohlenmonoxid um, so fand sich als Produkt ausschließlich das thermisch unbeständige Isomere 14h, dessen Umlagerung in 15h bei -53°C beobachtet wurde ($\Delta G^{\ddagger}_{-53°C}$ = 15,1 ± 0,2 kcal mol^{-1}).



13h 14h 15h

Unter allen gewählten Reaktionsbedingungen erhielten wir dagegen mit (p-Tolyl)phenylzirconocen (13i) bzw. (p-Anisyl)phenylzirconocen (13j) als Ausgangsmaterial bei der Carbonylierung Produktmischungen. Die Analyse des Verhältnisses der Produkte 15 und 15' wurde jeweils durch die Auswertung der Resonanzsignale der Methyl-Protonen der p-disubstituierten Aromaten im ^{1}H-NMR-Spektrum vorgenommen, wobei die Absorption bei tiefem Feld der p-Aroyl-, die bei höherem Feld der p-Aryl-Struktur

zugeordnet wurde (Tabelle 1).

$$\underset{\underline{13}}{Cp_2ZrC_6H_5(R)} + CO \xrightarrow{T} \underset{\underline{14}/\underline{15}}{Cp_2ZrR(COC_6H_5)} + \underset{\underline{14'}/\underline{15'}}{Cp_2ZrC_6H_5(COR)}$$

R:(i) p-$CH_3C_6H_4$; j) p-$CH_3OC_6H_4$)

Zur Überprüfung wurden die Produkte der Carbonylierung von 13i und 13j hydrolysiert. Die resultierenden Gemische der entsprechenden Aldehyde und Kohlenwasserstoffe spiegeln jeweils das Produktverhältnis der metallorganischen Vorläufer wieder.

$$\underset{\underline{15}}{Cp_2ZrR(COC_6H_5)} + \underset{\underline{15'}}{Cp_2ZrC_6H_5(COR)} \xrightarrow{H_2O/H^+} C_6H_6 + RCHO + C_6H_5CHO + RH$$

R:(i) p-$CH_3C_6H_4$; j) p-$CH_3OC_6H_4$)

Wir haben die Carbonylierungen von 13i und 13j bei -78°C, -40°C und bei Raumtemperatur durchgeführt und die entstandenen Insertionsprodukte auf die beschriebene Weise untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von -78°C bildeten sich ausschließlich die thermisch unbeständigen Isomeren 14i,i' und 14j,j', wie ^{1}H-NMR-spektroskopisch überprüft wurde. Das entsprechende Verhältnis der Produkte ändert sich nicht bei der nachfolgenden thermischen Umlagerung zu den thermodynamisch begünstigten Komplexen 15 bzw. 15'. Bei der Analyse der Carbonylierungsprodukte stellt sich relativ zur Zr-C(Phenyl)-Bindung eine Bevorzugung der Insertion von CO in die Zr-C(p-Tolyl)- (1:1,6) bzw. in die Zr-C(p-Anisyl)-Bindung (1:2,8) heraus. Hierbei wurde im Rahmen der Analysengenauigkeit keine Abhängigkeit der Produktverhältnisse von der Carbonylierungstemperatur festgestellt. Die Spezifität der Reaktion ist demnach unabhängig da-

von, ob die Insertion des Kohlenmonoxides unter- oder oberhalb der Isomerisierungstemperatur erfolgt.

In der Reihe der von uns untersuchten Substrate finden wir in allen Fällen, bei denen bei tiefer Temperatur eine Carbonylierung realisiert werden konnte, die Bildung isomerer η^2-Acyl-Komplexe. Es fällt jedoch auf, daß alle bisher verwendeten Ausgangsmaterialien das gemeinsame Strukturmerkmal der Arylzirconocen-Einheit besitzen. Wir beobachten ausschließlich die Insertion von CO in Zr-C(sp^2)-Bindungen, auch wenn - wie im Fall des Substrates 13h - eine Zr-C(sp^3)-Bindung für diese Reaktion prinzipiell verfügbar ist. Zur Frage der Allgemeingültigkeit dieses Reaktionsverlaufes der CO-Insertion an Metallocen-Komplexen der Gruppe IV B erschien es daher notwendig, das Verhalten von Alkylzirconocen-Komplexen unter entsprechenden Bedingungen zu überprüfen. Um gleichzeitig eine bestmögliche Strukturkorrelation der Produkte zu erhalten, wählten wir als geeignetes Substrat Dimethylzirconocen (13k) aus. Die Carbonylierung von 13k bei Raumtemperatur führt zur Bildung von (η^2-Acetyl)methylzirconocen (15k), mit einer röntgenographisch nachgewiesenen zentralen Koordination des Carbonyl-Sauerstoffs der η^2-Acyl-Einheit.[21b]

2.2. Die Carbonylierung von Dimethylzirconocen (13k)

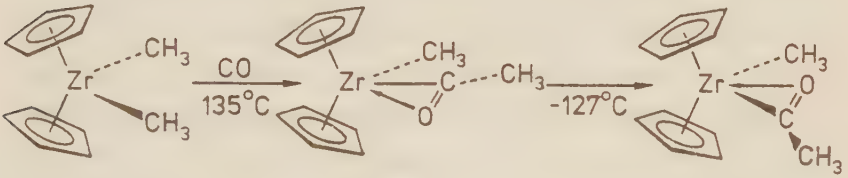
Die Reaktion von gelöstem Dimethylzirconocen (13k) mit CO verläuft im Gegensatz zur Umsetzung der Aryl-Komplexe bei Raumtemperatur und Normaldruck reversibel. [21,61] Eine Isolierung des reinen (η^2-Acetyl)methylzirconocens (15k) kann jedoch durch Ausfällen mit Pentan in einer CO-Atmosphäre erzielt werden. Das kristalline Produkt 15k ist dann ohne merklichen Zerfall bei 0°C haltbar. Die ^{1}H-NMR-Daten von 15k sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Wir untersuchten die Carbonylierungsreaktion von 13k unter Bedingungen, die bei Diarylzirconocen-Komplexen ausschließlich zur Bildung der kinetisch kontrollierten Produkte führen. Innerhalb von zwei Stunden konnten wir bei -78°C in Toluol-D_8 einen vollständigen Umsatz des Ausgangsmaterials beobachten (^{1}H-NMR). Die spektroskopischen Daten des Produktes dieser Reaktion zeigten jedoch eindeutig das Vorliegen der bekannten Struktur 15k - durch Vergleich mit einer authentischen Probe - an. Es lag nahe zu vermuten, daß die Isomerenbildung einen Sonderfall der Carbonylierung von Arylzirconocen-Verbindungen darstellt. Andererseits mußte die Möglichkeit beachtet werden, daß die Aktivierungsbarriere einer Umlagerung stereoisomerer (η^2-Acetyl)methylzirconocene wesentlich niedriger als die der (η^2-Aroyl)aryl-Komplexe liegt, das heißt, daß die Isomerisierung zum thermodynamisch begünstigten Produkt 15k bei -78°C bereits zu schnell verläuft, um das andere Isomere (14k) beobachten zu können. Die Entscheidung sollte ein Experiment bei noch

tieferen Temperaturen treffen können. Ein Absenken der Reaktionstemperatur bis an den Schmelzpunkt der üblichen hier verwendbaren NMR-Lösungsmittel (Toluol-D_8, ca. -90°C; $CDCl_3/CD_2Cl_2$ 2:3, ca. -110°C) erbrachte keine Änderung des Befundes. In Lösungsversuchen mit verschiedenen, hinsichtlich des geforderten niedrigen Schmelzpunktes ausgewählten Fluorchlorkohlenwasserstoffen erwies sich Fluordichlormethan als geeignetes Solvens. Bis zum Erstarrungspunkt unterhalb von -135°C konnten etwa 0,5 M Lösungen von Dimethylzirconocen (13k) bzw. (η^2-Acetyl)-methylzirconocen (15k) erhalten werden. Die Viskosität der Lösungen als eine Voraussetzung für eine gute Auflösung der NMR-Signale bleibt ausreichend gering bis unter -130°C. Die Lage der Absorptionen im ^{1}H-NMR-Spektrum des Freon 21 beeinträchtigt nicht den besonders interessierenden Bereich der Resonanzen der Cyclopentadienyl-Protonen. Unter Verwendung dieses Lösungsmittels war es uns möglich, die Carbonylierung von Dimethylzirconocen (13k) bei sehr tiefer Temperatur durchzuführen und den Verlauf der Reaktion im ^{1}H-NMR-Spektrometer zu verfolgen. Nach sechsstündigem Einleiten von gekühltem CO in eine etwa 0,5 M Lösung von Dimethylzirconocen bei -135°C finden wir neben dem Ausgangsmaterial in 30%igem Umsatz ein von 15k verschiedenes Reaktionsprodukt 14k. Bei äußerst sorgsamer Reaktionsführung unter Vermeidung einer Erwärmung der Probe kann 14k in Lösung frei von 15k erhalten werden. Aufgrund der ^{1}H-NMR-Spektren (Tabelle 3) nehmen wir an, daß es sich bei 14k um das gesuchte Isomere des (η^2-Acetyl)zirconocen-Komplexes 15k - mit lateral koordiniertem Acyl-Sauerstoff - handelt.[53]

Tab. 3: ^{1}H-NMR-Daten der Carbonylierungsprodukte von Dimethylzirconocen (60 MHz; $CFCl_2H$; -130°C; int. Standard $CFCl_2H$, δ = 7,85 ppm und 6,96 ppm (d) rel. TMS)

Komplex	Cp	$ZrCOCH_3$	$Zr-CH_3$
14k	5,78 s 10H	2,73 s 3H	-0,3 s br. $\nu_{1/2}$= 7 Hz, 3H
15k	5,68 s 10H	2,97 s 3H	0,0 s br. $\nu_{1/2}$= 6 Hz, 3H



13 k 14 k 15 k

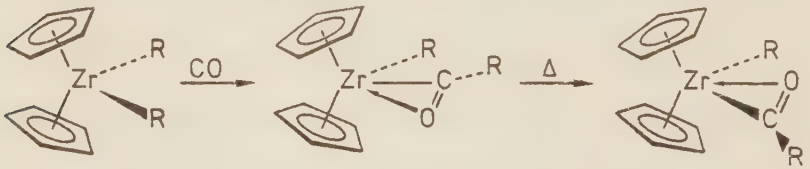
Die Verbindung 14k erwies sich als thermisch außerordentlich labil: Schon bei einer geringfügigen Erwärmung auf -127°C erfolgte eine irreversible Umlagerung zum isomeren (η^2-Acetyl)-methylzirconocen (15k). Im ^{1}H-NMR-Spektrometer kann die Isomerisierung von 14k in 15k anhand der Cp-Signale quantitativ verfolgt werden. Die erhaltenen Meßwerte ermöglichen eine gute Beschreibung der Kinetik nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Gibbs-Aktivierungsenergie der Reaktion ermitteln wir zu $\Delta G^{\ddagger}_{-123^oC}$ = 11,4 $\pm$ 0,2 kcal mol^{-1}.

Der Verlauf der Carbonylierungsreaktion von Dimethylzirconocen (13k) läßt sich demnach völlig analog zu dem der Arylzirconocen-Komplexe beschreiben.

2.3. Diskussion der Carbonylierungsexperimente

Die Beobachtung isomerer η^2-Acyl-Komplexe bei der Insertionsreaktion von Kohlenmonoxid in die Zr-C-Bindung von Zirconocen-Komplexen ist ein vom bekannten Reaktionsschema abweichender Befund. [22] Eine Erkärung des ungewöhnlichen Reaktionsverhaltens auf molekularer Ebene macht jedoch die experimentellen Ergebnisse in ihrer Ursache verständlich, wenn als Grundlage der Deutung die eingangs dargestellten besonderen Bindungsverhältnisse gewinkelter Metallocene herangezogen werden.

Wie wir mit unseren Experimenten zeigen konnten, unterscheiden sich die bei tiefer Temperatur gewonnenen η^2-Acyl-Komplexe offenbar nur durch eine stereochemische Information von den bei Raumtemperatur stabilen Zirconocen-Verbindungen (15) mit zentral koordiniertem Acyl-Sauerstoff.

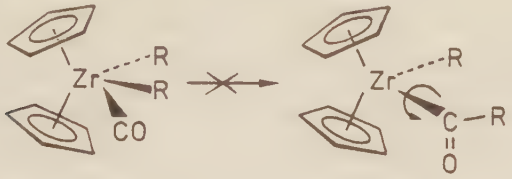


13 14 15

Da unter geeigneten Bedingungen in der Carbonylierungsreaktion zunächst ausschließlich das thermodynamisch weniger stabile Produkt 14 gebildet wird, ist ein zwingender Grund zu formulieren, der die kinetische Begünstigung der Bildung dieses Isomeren bedingt.

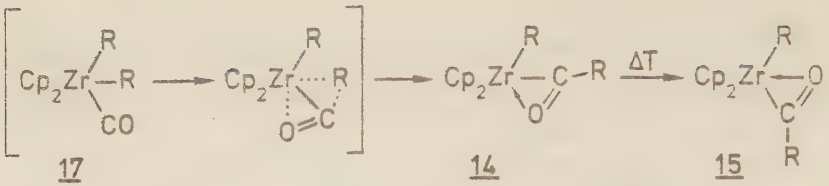
Es ist anzunehmen, daß die stereochemische Information des η^2-Acyl-Komplexes 14 bereits durch ein Intermediärprodukt vor-

gegeben ist, das spezifisch zur Struktur mit lateraler Zr-O-Bindung abreagiert. Der Carbonyl-Komplex 17 stellt eine entsprechende Vorstufe dar.



17 18

Die Abreaktion zum η^2-Acyl-Komplex 14 muß dabei über einen Weg verlaufen, der bei allen Bindungslösungen und Knüpfungen den Erhalt der notwendigen stereochemischen Information gewährleistet. So ist eine einfache Wanderung der benachbarten Gruppe R zum Carbonyl-Kohlenstoff unter Bildung eines "normalen" η^1-Acyl-Liganden (18) auszuschließen, da dieser bei einer hinreichenden Lebensdauer zur Bildung des thermodynamisch begünstigten η^2-Acyl-Isomeren 15 Anlaß geben sollte. Es ist daher zu fordern, daß die Verschiebung des Substituenten R von einer gleichzeitig beginnenden Ausbildung einer Bindungsbeziehung zwischen dem Metall und dem Acyl-Sauerstoff begleitet wird. Auf diesem Wege, dessen energetische Bevorzugung aus der Aufrechterhaltung der begünstigten 18-Elektronen-Struktur resultieren könnte, ist die spezifische Übertragung der in 17 vorgegebenen Stereochemie auf das η^2-Acyl-System 14 zu verstehen. Der η^2-Acyl-Komplex 14 ist demnach als ein stereochemisches Abbild der nicht beobachtbaren Carbonyl-Struktur 17 aufzufassen.



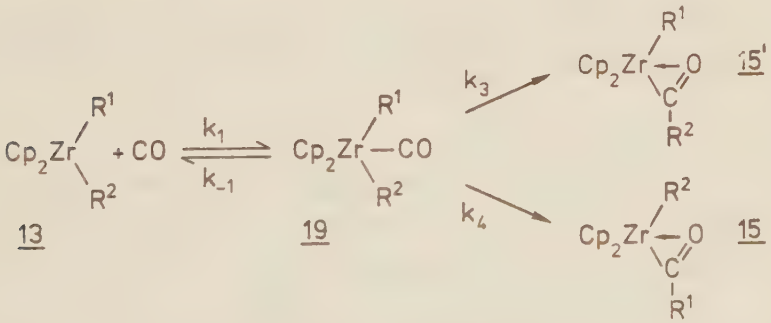
17 14 15

Unsere Beobachtung der Bildung von 14 unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen ist somit einleuchtend zu erklären und steht völlig in Einklang mit den theoretischen Arbeiten, die die energetische Bevorzugung der lateralen Orientierung des Akzeptor-Orbitals an diesen Metallocen-Komlexen voraussagen. [34,35]

Die Aussage über den Reaktionsmechanismus der CO-Insertion an Zirconocen-Komplexen basiert auf der Möglichkeit, unter entsprechenden experimentellen Voraussetzungen den η^2-Acyl-Komplex 14 beobachten zu können. Im strengen Sinne liegt hiermit jedoch kein Indiz über den Verlauf der Reaktion für Bedingungen vor, unter denen 14 nicht mehr stabil ist. A priori ist nicht auszuschließen, daß oberhalb der gefundenen Isomerisierungstemperaturen eine zunehmende Konkurrenz zugunsten jenes Mechanismus stattfinden kann, der durch die zentrale CO-Primärkoordination an den Metall-Komplex eingeleitet wird, und der direkt zur Bildung der η^2-Acyl-Verbindung 15 führt. Einen Hinweis auf einen einheitlichen Reaktionsmechanismus unter verschiedenen Carbonylierungsbedingungen gibt der Verlauf der durchgeführten intramolekularen Konkurrenzexperimente der Carbonylierung von 13h,i und j. Zunächst erschien das Zirconocen-System in geradezu idealer Weise geeignet, Informationen über das Re-

aktionsgeschehen während des eigentlichen Insertionsschrittes durch Messungen der relativen Wanderungstendenz [47] verschiedener Gruppen zu liefern. Tatsächlich stellen wir in unseren Untersuchungen eine Selektivität der Carbonylierungsreaktion entsprechend der Reihe p-Anisyl > p-Tolyl > Phenyl ≫ CH_3 fest, die einen konsequenten Trend der Wanderungstendenz ganz im Sinne einer anionotropen 1,2-Wanderung des σ-Liganden zum positivierten Carbonyl-Kohlenstoff darstellt. [50,51] Dieser Befund wird durch weitere, in gleicher Weise deutbare Experimente aus der Literatur gestützt. [26,48,49] Eine derartige mechanistische Interpretation der relativen Konkurrenzkonstanten ist für das hier betrachtete System jedoch nur gültig, wenn ein Reaktionsweg mit zentraler Primärkoordination des Kohlenmonoxides (19, Schema 2) vorausgesetzt wird:

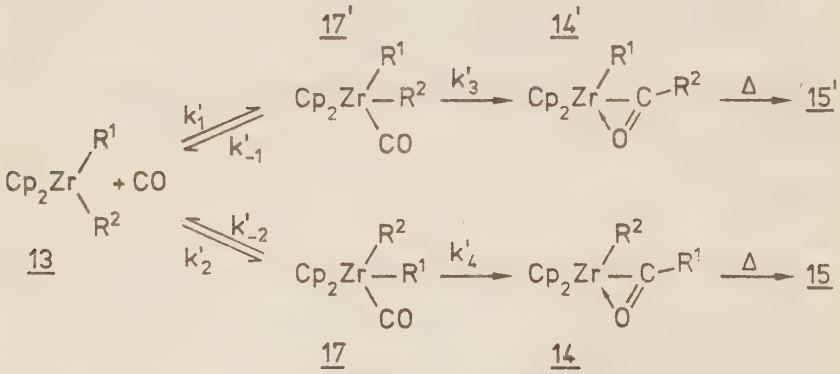
Schema 2



Aus dem einfachen kinetischen Schema dieses Reaktionsweges geht hervor, daß das Produktverhältnis 15'/15 hier exakt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 wiederspiegelt.

Wie wir aber zeigen konnten, beschreibt der oben dargestellte Weg die Insertionsreaktion von Kohlenmonoxid zumindest bei tiefen Temperaturen, bei denen eine laterale Primärkoordination (17, 17', Schema 3) erwartet werden kann, nicht zutreffend. Das Produktverhältnis der unterschiedlichen η^2-Acyl-Komplexe 15' und 15 wird in diesem Fall nicht einfach durch die Geschwindigkeitskonstanten k'_3 und k'_4 des Wanderungsschrittes wiedergegeben, wie aus der anzunehmenden Reaktionsfolge hervorgeht.

Schema 3



Eine kinetische Behandlung dieses Schemas zeigt, daß die Bildung der unterschiedlichen Primärkomplexe 17' und 17 elementar in die Kinetik der Reaktion eingeht und somit Einfluß auf die Regioselektivität nehmen kann. Die Auswirkungen dieses Reaktionsverlaufes auf die Produktbildung lassen sich leicht durch die Betrachtung zweier limitierender kinetischer Situationen demonstrieren. Nimmt man an, daß die Abreaktion der Primärkomplexe

(17', 17) zu den η^2-Acyl-Verbindungen gegenüber dem Zerfall zum Edukt schnell verläuft ($k'_{-1} \ll k'_3$; $k'_{-2} \ll k'_4$), so entscheidet der Wert k'_1/k'_2 über das Produktverhältnis. Setzt man hingegen einen vergleichsweise langsamen Reaktionsschritt in der Bildung der η^2-Acyl-Produkte aus 17' und 17 voraus ($k'_3 \ll k'_{-1}$; $k'_4 \ll k'_{-2}$), wird das Verhältnis 15'/15 in gleicher Weise von den Geschwindigkeitskonstanten k'_3 und k'_4 sowie den Gleichgewichtskonstanten der Bildung der Primärkomplexe geprägt. Da der in beiden Grenzfällen bedeutsame erste Reaktionsschritt jedoch an diesem System nicht unabhängig meßbar ist, können die gewonnenen Konkurrenzdaten nicht zu einer Aussage über eine etwaige elektronische Beeinflussung des Übergangszustandes bei der 1,2-Wanderung herangezogen werden.

Wegen der im Prinzip unterschiedlichen Beeinflussung der Regioselektivität der beiden diskutierten Reaktionswege (Schema 2, Schema 3) ist zu erwarten, daß sich bei Einsatz geeigneter Substrate ein Wechsel des Mechanismus bei Veränderung der Reaktionsbedingungen durch ein verändertes Produktverhältnis zu erkennen gibt. Bei der Carbonylierung von 13h,i,j ($R^1 \neq R^2$) finden wir jedoch im Rahmen der Analysengenauigkeit keine Abhängigkeit der Produktverhältnisse von der Temperatur. Wir vermuten daher, daß der gleiche Reaktionsverlauf, eingeleitet durch eine laterale Primärkoordination des Kohlenmonoxides, auch oberhalb der Isomerisierungstemperatur der (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexe den bestimmenden Beitrag zum Gesamtgeschehen leistet.

In der Reihe der untersuchten Zirconocen-Verbindungen konnten

wir keine Ausnahme von diesem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf feststellen. Wir nehmen daher an, daß unsere Beschreibung ein allgemein zu formulierender Reaktionsweg auch für ähnliche Umsetzungen an gewinkelten Metallocen-Komplexen ist.
Dem scheinen zunächst die Ergebnisse Bercaw's [24,25] zu widersprechen, der bei der Carbonylierung von Bis(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)zirconocendihydrid (9) den entsprechenden Carbonyl-Komplex (10) zentraler CO-Koordination erhielt.+
Es gibt jedoch eine einleuchtende Erklärung für das abweichende Verhalten dieses Hydrid-Systems. Es ist nicht auszuschließen, daß bei der von Bercaw et al.[18] zur Synthese von 10 gewählten Reaktionstemperatur von -78°C nicht das kinetisch kontrollierte Produkt untersucht wurde, sondern daß bereits eine Äquilibrierung stattgefunden hat. Ein solcher Reaktionsverlauf wird insbesondere dort zu berücksichtigen sein, wo Liganden mit geringer Wanderungstendenz - wie Hydrid-Liganden [54] - anwesend sind und damit der kinetisch begüstigten Struktur eine genügende Lebensdauer verliehen wird, sich zum thermodynamisch bevorzugten Produkt zu stabilisieren.
Brintzinger [34], der diese Diskrepanz im Rahmen einer MO-Betrachtung aufgreift, postuliert besondere Bindungsverhältnisse für diesen d^0-Carbonyl-Hydrid-Komplex. Eine außergewöhnliche Stabilisierung der Struktur zentraler CO-Koordination wird demnach

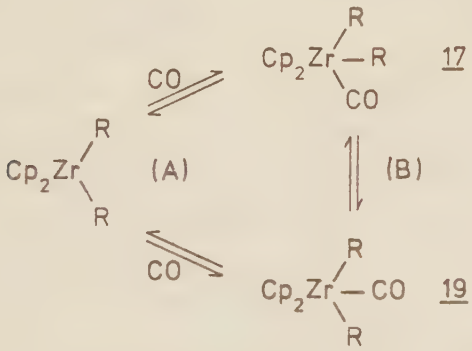
---

+ Wegen der ungünstigen Löslichkeitseigenschaften des Zirconocendihydrides [52] sowie der der Zirconocenalkylhydride [26] konnten wir keinen Aufschluß über die Struktur der Primärkomplexe gewinnen.

durch die Möglichkeit der Ausbildung einer Rückbindung durch Abgabe von Elektronendichte aus den besonders geeigneten Orbitalen der Zr-H-Bindungen in das π^*-Orbital des Kohlenmonoxides vermutet. Die optimale Überlappung der beteiligten Orbitale wird dann in der zentralen Anordnung des Kohlenmonoxides erzielt.

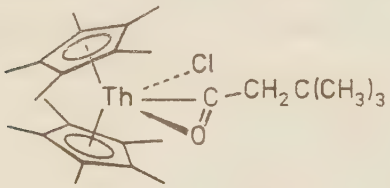
Im Fall der hier betrachteten pentakoordinierten Carbonyl-Komplexe bieten sich prinzipiell zwei Wege zur Gleichgewichtseinstellung an: Sowohl die Reversibilität der CO-Koordinierung (A) als auch eine intramolekulare Umlagerung (Pseudorotation (B)) überführen die Spezies 17 und 19 ineinander. Die Isomerisierung von (η^2-Acetyl)methylzirconocen (14k) zeigt, daß intramolekulare Umlagerungen an pentakoordinierten Zirconocen-Systemen sehr leicht ablaufen können. Eine Beobachtung dieses unter kinetischer Kontrolle gebildeten Produktes 14k ist bei -78°C nicht möglich.

Schema 4

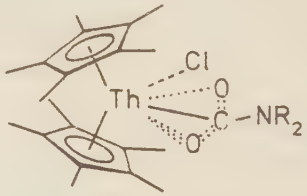


Inzwischen ist in der Literatur eine Anzahl von Übergangsmetall-Verbindungen beschrieben worden, deren Struktur mit den

von uns untersuchten η^2-Acyl-Komplexen vergleichbar ist. So wurde über die Bildung analoger stereoisomerer Komplexe mit η^2-Acyl- [56] bzw. isoelektronischen Liganden wie η^2-Carbamoyl[56] und η^2-Iminoacyl [49,57] an verschiedenen Metallen berichtet, deren Isomerisierung reversibel verläuft. Marks et al.[56] konnten für die Thorium-Verbindungen 20 und 21 erstmals eine laterale Koordination des Sauerstoffs der entsprechenden η^2-Acyl-Liganden durch eine Strukturbestimmung nachweisen. Die röntgenographische Analyse der η^2-Carbamoylthorium-Verbindung 21 zeigt die vergleichbare Stabilität beider Isomeren: Im Kristall finden sich gleichwertig beide stereochemischen Anordnungen des η^2-Carbamoyl-Liganden. Hiermit wird ein direkter Vergleich unterschiedlicher Bindungsabstände und Winkel der Isomeren ermöglicht.



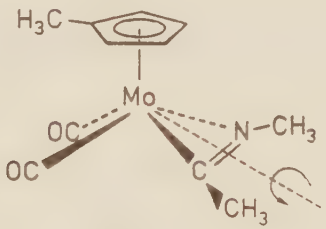
20



21

Über den mechanistischen Verlauf der Isomerisierungsreaktion dieser Komplexe können die betrachteten Metallocen-Systeme prinzipiell nur wenig Auskunft geben. Die intramolekulare Überführung der Isomeren ineinander kann durch verschiedene Prozesse bewirkt werden. Sowohl Pseudorotation [55] der pentakoordinierten Spezies mit intakten η^2-Liganden als auch eine denkbare Ausbildung einer η^1-Acyl-Struktur, gefolgt von der Drehung um die Zr-C(Acyl)-Bindung und abschließender Re-Koordination

zum η^2-Liganden können zur Isomerisierung führen. Der letztere Weg sollte wegen der intermediär auftretenden elektronisch ungesättigten Struktur eine Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von den Donor-Eigenschaften des Lösungsmittels zeigen können [57], die wir jedoch nicht nachweisen konnten. Adams und Chodosh [57] beobachteten gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten für den Austausch sich entsprechender ^{13}C-Kerne des Cp-Liganden und der CO-Gruppen in 22. Sie schließen aus diesem Experiment, daß der Isomerisierungsprozess des Molybdän-Komplexes 22 als eine Rotation des η^2-Iminoacyl-Liganden zu beschreiben ist.



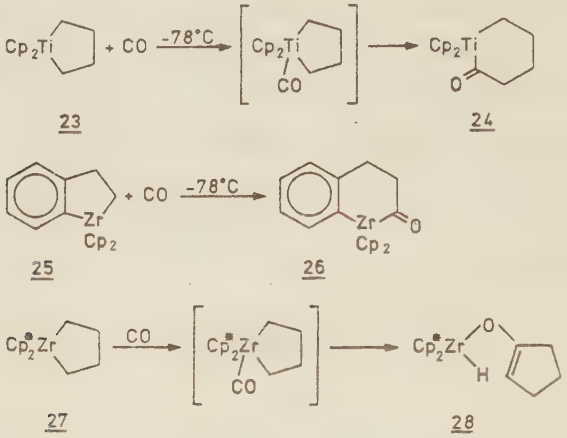
22

In der Literatur ist heute eine Reihe von experimentellen Befunden bei der Carbonylierung verschiedener Metallocen-Komplexe beschrieben, die sich mit dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus einer lateralen Primär-Koordination des Kohlenmonoxides zwanglos verstehen lassen.
So zeigen die von Whitesides [58] bzw. Erker et al.[48] berichteten Carbonylierungen der metallacyclischen Systeme 23 bzw. 25+

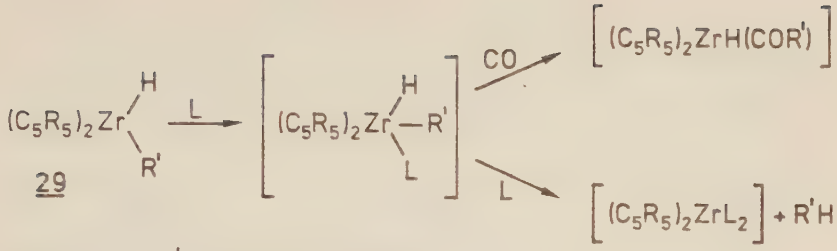
+ Aufgrund oxidativer Abbauprodukte schließen die Autoren auf eine Insertion des CO in die Zr-C(Alkyl)-Bindung unter Bildung von 26.

(Schema 5), daß ein Blockieren der zentralen Koordinatiosstelle offenbar keine Verminderung der beobachteten hohen Reaktivität dieser Substrate gegenüber Kohlenmonoxid zur Folge hat.

Schema 5



Die leicht ablaufende analoge Umsetzung des Zirconacyclopentans 27 [18] gibt keinen Hinweis auf eine essentielle sterische Hinderung der lateralen Koordination des CO auch durch die räumlich anspruchsvollen η^5-Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Die Annahme lateraler CO-Primärkoordination macht ebenso den berichteten Reaktionsverlauf bei Anwesenheit schlecht wandernder Gruppen verständlich. Hier finden Schwartz [26] und Bercaw et al. [18,59] ausgehend von den Alkylzirconocenhydriden 29a und 29b neben der Insertion in zum Teil substantiellen Mengen die Produkte der reduktiven Eliminierung.

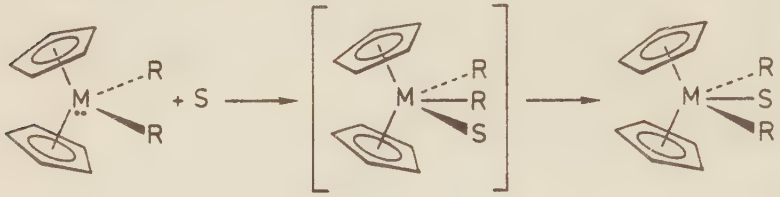


29a: R:H R':CH_2-c-C_6H_{11} L:CO, H_2
29b: R:CH_3 R':$CH_2CH(CH_3)_2$ L: CO, C_2H_4

Diese CO-induzierte Eliminierung des Alkans kann als Folge der lateralen Koordination des eintretenden Elektronendonors interpretiert werden; hingegen wird eine Struktur zentraler Anlagerung des Kohlenmonoxides durch eine Trennung der beiden σ-Liganden deren Kombination zum Alkan behindern. Es ist zu erwarten, daß das energetisch günstige laterale Orbital außer für Kohlenmonoxid auch für andere Liganden einen bevorzugten Angriffspunkt darstellt. Ein interessanter Hinweis auf diese stereochemische Orientierung des Eintritts von Olefinen in Komplexe der Gruppe IV B liegt in der berichteten reduktiven Eliminierung von Isobutan aus 29b, induziert durch die Gegenwart von Ethylen. [59] Auch für die analoge Umsetzung von 29a mit molekularem Wasserstoff [60], die zur Bildung von Methylcyclohexan führt, kann so eine laterale Primärkoordination angenommen werden; hierbei soll die Anlagerung des Wasserstoffs bevorzugt an die Seite der Alkyl-Gruppe erfolgen [34].

Die Ergebnisse der eingangs dargestellten spektroskopischen Untersuchungen an d^1- und d^2-konfigurierten Metallocen-Kom-

plexen lassen für die Reaktion dieser Verbindungen mit Akzeptor-Liganden den gleichen stereochemischen Verlauf erwarten, den wir aufgrund unserer Befunde an d^0-Komplexen in der Umsetzung mit Kohlenmonoxid formulieren.



30 S: Lewis-Säure M: {Mo, W} 31 32

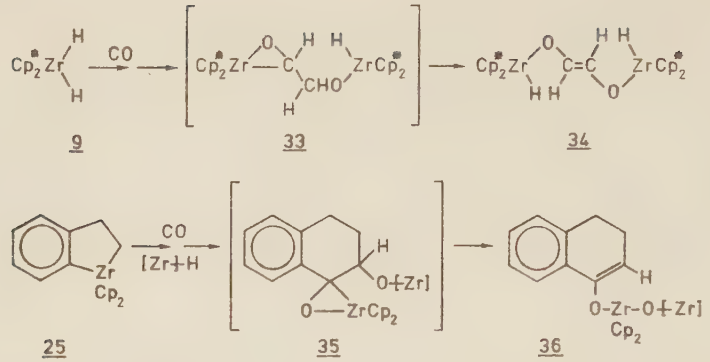
Unseres Wissens sind jedoch bisher keine geeigneten Experimente bekannt, die neben einer zentral koordinierten Geometrie [28] (32) Hinweise auf die kinetisch begünstigte Bildung der Struktur 31 geben können.

3. Reaktionen der (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexe

Nachdem wir den Ablauf der einleitenden C-C-Verknüpfung bei der Carbonylierung von Zirconocen(IV)-Komplexen an den gezeigten Beispielen aufklären konnten, wurde die Untersuchung nachfolgender C-C-Bindungsbildungen ausgehend von den erhaltenen (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexen angestrebt.

Als Folgeprodukte von Reaktionen einiger Acylmetall-Strukturen wurden in der Literatur ungewöhnliche η^2-Keton- bzw. η^2-Aldehyd-Komplexe postuliert.
In katalytischen Prozessen - als Oberflächen-Intermediate in der Homologisierung von CO bei der Fischer-Tropsch-Reaktion [12,10a] - wie in stöchiometrischen organometallischen Umsetzungen wurden solche Spezies zum mechanistischen Verständnis der Produktbildung herangezogen. Zur Erklärung beobachteter CO-Verknüpfungsprodukte im Verlaufe komplexer Reaktionsfolgen am Zirconocen-System wurde diesen Intermediaten eine Reaktivität analog zu der von Metallalkylen - hier Metallaoxiranen [33,35] - zugewiesen. [18,48] So wurden mit ß-H- und ß-OR-Eliminierungen typische Reaktionsmuster von Metallalkylen [62] auf die postulierten η^2-Keton- bzw. η^2-Aldehyd-Komplexe übertragen (Schema 6).
Entsprechend der geforderten hohen Reaktivität wurde an diesen Systemen eine Isolierung der angenommenen Dreiring-Intermediate nicht erzielt. Vielmehr stützt sich das Postulat auf die vergleichsweise wenigen isolierten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit η^2-gebundenem Carbonyl-Liganden. [63]

Schema 6



Während eine Vielzahl von Komplexen η^1-koordinierter Carbonyl-Verbindungen [64,65] sowie 1,3-Dien-artiger Struktur [66] untersucht ist, liegen systematische experimentelle Prüfungen zur chemischen Reaktivität der "side-on"-gebundenen Spezies unseres Wissens nach nicht vor.

Schema 7: Bindungsweisen von Carbonyl-Verbindungen an Übergangsmetalle

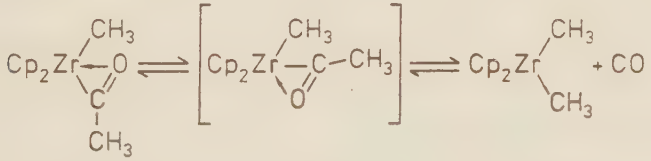
"end-on", σ , η^1 1,3-Dien-artig "side-on", π , η^2

Es war ein Ziel dieser Arbeit, anhand eines geeigneten Beispiels zu prüfen, ob ausgehend von den zuvor beschriebenen (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexen durch Thermolyse (η^2-Keton)zirconocen-Verbindungen zugänglich sind. Ferner sollte die Umsetzung solcher Komplexe des IV-Metalls mit geeigneten Substraten zeigen können, ob die Beschreibung der Eigenschaften im Sinne eines Metallalkyls (Metallaoxirans) durch experimentelle Befunde gerechtfertigt

werden kann.

Das thermische Verhalten metallacyclischer Acylzirconocen-Komplexe [18,48] (25,27) unterscheidet sich deutlich von dem acyclischer Analoga. Während die Verbindungen mit gehinderter zentraler Zr-O-Koordination bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen zu Produkten weiterer C-C-Verknüpfungen reagieren, weichen die acyclischen Komplexe 14 durch die augenscheinlich günstigere Isomerisierung zu 15 einer derartigen Reaktion aus. Die Trennung der potentiellen Reaktionspartner durch den zentral angeordneten Acyl-Sauerstoff scheint einen wesentlichen Beitrag zur thermischen Stabilität der Komplexe 15 zu liefern +. Es lag demnach nahe, eine Aktivierung von Folgereaktionen durch eine Begünstigung der Strukturen lateraler Zr-O(Acyl)-Koordinierung (14) vorzunehmen. Als einen denkbaren Weg zu einer solchen Aktivierung haben wir die prinzipielle Möglichkeit geprüft, durch eine Variation des σ-Liganden der (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexe die Isomerisierungsbarriere (14 → 15) zu erhöhen.

Einen Hinweis auf eine weitere Alternative zur Begünstigung C-C-verknüpfender Reaktionen enthält die von Floriani [21b] beschriebene thermisch induzierte Decarbonylierung von (η^2-Acetyl)-methylzirconocen (15k).



15k 14k 13k

+ Entsprechend neigen η^1-Acyl-Komplexe anderer Metalle häufig zur spontanen reduktiven Eliminierung der organischen Carbonyl-Verbindung. [62,67]

Es ist denkbar, daß diese Reaktion in Umkehrung der Bildungsgleichung von 15k verläuft. Die hiermit formulierte Reversibilität der Isomerisierung sollte unter geeigneten Reaktionsbedingungen 14k als Ausgangsmaterial für Folgereaktionen prinzipiell zugänglich machen. Unter diesem Aspekt haben wir die Thermolyse verschiedener (η^2-Acyl)zirconocen-Verbindungen 15 untersucht.

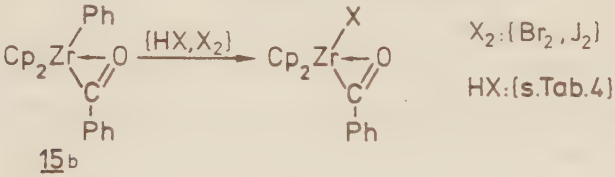
3.1. Versuche zur Charakterisierung und Funktionalisierung von (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexen mit elektrophilen Reagenzien

Zur chemischen Charakterisierung haben wir die isomeren (η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocene 14a und 15a bei -78°C in Toluol mit Brom umgesetzt. Dabei wurde eine selektive Abspaltung des p-Tolyl-Liganden unter Bildung von (η^2-p-Toluoyl)zirconocenbromid (15r) und p-Bromtoluol festgestellt.

Diese bevorzugte Spaltung der Zr-C(Aryl)-Bindung unter Erhalt der η^2-Acyl-Struktur läßt sich außer durch Brom und Jod auch mit einer Reihe von Protonensäuren erzielen.

In Methylenchlorid bei -78°C setzten wir den η^2-Benzoyl-Komplex 15b mit verschiedenen elektrophilen Reagenzien um und erwärmten anschließend auf Raumtemperatur. An metallorganischen Reaktionsprodukten wurden in hohen Ausbeuten die entsprechenden η^2-Acyl-Verbindungen isoliert und spektroskopisch charakterisiert.

Die bei der Umsetzung von 15b mit Brom oder Thiophenol gewonnenen Produkte 15d bzw. 15f erwiesen sich als identisch mit denen, die durch Carbonylierung von (Brom)- bzw. (Phenylthio)-phenylzirconocen bei Raumtemperatur gebildet werden. In Tabelle 4 sind die NMR-Daten der Cp-Liganden sowie der Acyl-Kohlenstoffe verschiedener η^2-Benzoyl-Komplexe wiedergegeben.



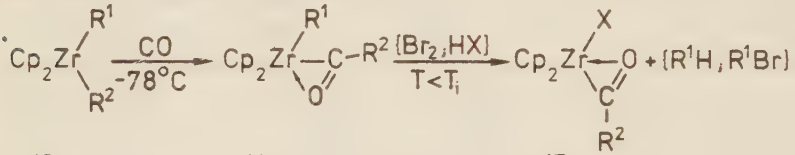
15b

Tab. 4: NMR-Daten von (η^2-Benzoyl)zirconocen-Komplexen ($CDCl_3$, ^{13}C-Werte gemessen bei -40°C, δ ppm rel.TMS)

Komplex	X	Cp(^{1}H-NMR)	Cp(^{13}C-NMR)	CO(^{13}C-NMR)
15b	Ph	5,71	106,8	307,5
15d	Br	5,98	109,1	298,0
15f	PhS	5,93	108	301,3
15g	PhO	5,93	108,9	308,9
15l	CH_3COO	5,95	109	305,5
15m	CCl_3COO	5,97	109,4	303,0
15n	CF_3COO	5,97	109,4	302,9
15o	EtS	5,78		
15p	J	6,01	108,5	292,9

In analoger Umsetzung wurden die η^2-Benzoyl-Komplexe 15d, 15f und 15n, ebenfalls ausgehend von (η^2-Benzoyl)methylzirconocen (15h) und dem jeweiligen elektrophilen Agens, unter Freisetzung von Methan bzw. Methylbromid erhalten.

Mit der Absicht, auf dem Wege der Substitution des Aryl- bzw. Methyl-Liganden zu weiteren Komplexen mit lateral koordiniertem η^2-Acyl-Sauerstoff (14) zu gelangen, wurden die jeweiligen Isomeren 14 bei tiefen Temperaturen mit Brom oder den Protonensäuren umgesetzt (Tab. 5). Die einzelnen Reaktionen wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Als Produkte ermittelten wir durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Proben die jeweils thermodynamisch begünstigten Isomeren 15. Eine Isomerisierung von 14 zu 15 vor der Reaktion mit dem Elektrophil wurde in keinem Fall beobachtet. In einer Umsetzung von 14b und 14c mit Essigsäure in Gegenwart von Methanol (1:10) entstand als einziges Produkt das jeweilige Acetat 15l bzw. 15q; ein Einbau von Methanolat findet nicht statt.



13 14 15

X,R^1,R^2: {s.Tab.5}

Tab. 5: Elektrophile Substitutionsreaktionen von (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexen (14)

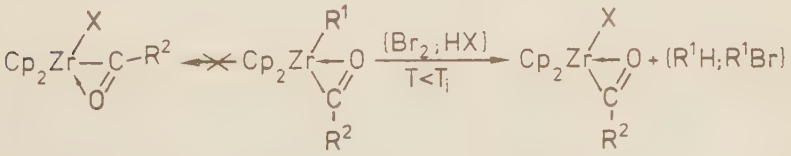
Edukt	R^1	R^2	Elektrophil	T/°C	Produkt [a]
14a	p-Tolyl		Br_2	-81	15r
14b	Phenyl		PhSH	-76 [b]	15f
14b	Phenyl		CH_3OH	T_i [d]	/
14b	Phenyl		CH_3COOH	-71	15l
14c	p-Anisyl		CH_3COOH	-93 [b]	15q
14h	Methyl	Phenyl	Br_2	-84 [b]	15d

Tab. 5: (Fortsetzung)

Edukt	R^1	R^2	Elektrophil	T/°C	Produkt [a]
14h	Methyl	Phenyl	CF_3COOH	-74 [b]	15n
14h	Methyl	Phenyl	PhSH	T_i [d]	/
14b	Phenyl		CH_3COOH/CH_3OH [c]	-80	15l
14c	p-Anisyl		CH_3COOH/CH_3OH [c]	-77	15q

a) $\tau_{1/2}$(Edukt) ≈ 10 min b) s. Tab. 4; 15r: (η^2-p-Toluoyl)zirconocenbromid; 15q: (η^2-p-Anisoyl)zirconocenacetat c) Methanol verhält sich unter diesen Bedingungen inert; CH_3COOH/CH_3OH 1:10 d) keine Reaktion unterhalb der Isomerisierungstemperatur (T_i) nach 15; die Aktivierungsbarriere 14 → 15 wird nicht meßbar beeinflußt

Der Wechsel der stereochemischen Anordnung des η^2-Acyl-Liganden bei der Spaltung der Zr-C(σ)-Bindung mit elektrophilen Reagenzien legt nahe, die analogen Umsetzungen ausgehend vom Isomeren 15 durchzuführen. Unter Reaktionsbedingungen, die prinzipiell zur Beobachtung der (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexe 14 geeignet sind, wurden diese jedoch nicht gebildet. Als Reaktionsprodukte wurden wieder ausschließlich die thermodynamisch begünstigten Strukturen 15 erhalten. Ebenso blieben Zusätze von Methanol oder Thioethanol ohne Einfluß auf die Produktbildung (Tab. 6).



14 15 X, R^1, R^2: (s. Tab. 6)

Tab. 6: Elektrophile Substitutionsreaktionen einiger η^2-Aroyl-Komplexe (15)

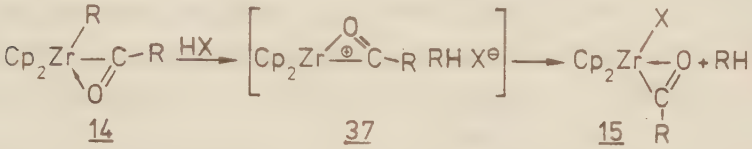
Edukt	R^1	R^2	Elektrophil	T/°C	Produkt [a]
15a	p-Tolyl		Br_2	-81	15r
15b	Phenyl		PhSH	-76 [b]	15f
15b	Phenyl		CH_3COOH	-69	15l
15c	p-Anisyl		CH_3COOH	-93 [b]	15q
15h	Methyl	Phenyl	Br_2	-84 [b]	15d
15h	Methyl	Phenyl	CF_3COOH	-74 [b]	15n
15h	Methyl	Phenyl	PhSH	0 [b]	15f
15b	Phenyl		CH_3COOH/CH_3OH [c]	-44	15l
15b	Phenyl		$CH_3COOH/EtSH$ [c]	-73	15o
15b	Phenyl		Br_2/CH_3OH [d]	-80	15d
15b	Phenyl		CF_3COOH/CH_3OH [c]	0	15n
15c	p-Anisyl		CH_3COOH/CH_3OH [c]	-82	15q

a) s. Tab. 5, Tab. 4 b) $\tau_{1/2}$(Edukt) ≈ 10 min
c) Säure/CH_3OH 1:10 d) Br_2/CH_3OH 1:100

Die elektrophile Spaltung der Zr-C(Aryl)- bzw. Zr-C(Methyl)-Bindung der (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexe verläuft unter allen gewählten Reaktionsbedingungen unter vollständigem Verlust der stereochemischen Information am Metall (Tab. 5, Tab. 6). Dieser Befund überrascht, zumal an tetragonalen chiralen Titanocen-Derivaten ein stereoselektiver Reaktionsverlauf einer Ti-O- bzw. Ti-C-Bindungsspaltung mit Brom- bzw. Chlorwasserstoff berichtet wurde. [68]

Während der Funktionalisierung der (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexe 14 und 15 muß demnach ein Reaktionsweg durchlaufen werden, der stets zur ausschließlichen Bildung des entsprechenden thermody-

namisch bevorzugten Produktes führt. Es ist zu vermuten, daß ein Reaktionsverlauf über ein symmetrisches Zwischenprodukt für den beobachteten Verlust stereochemischer Information verantwortlich ist. Ein in dieser Hinsicht attraktives Intermediat stellt zum Beispiel 37 dar, dessen schnelle Abreaktion im Solvenskäfig direkt zur Bildung der thermodynamisch begünstigten Komplexe 15 führen könnte.



14 37 15

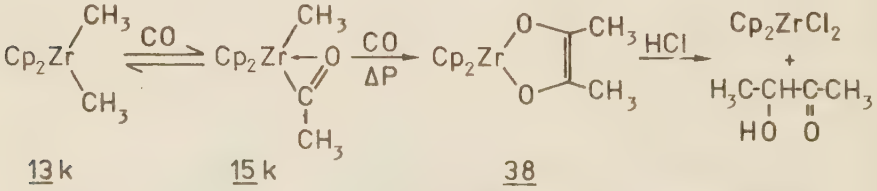
Weitergehende Aussagen zum Reaktionsmechanismus bedürfen zusätzlicher Untersuchungen, wie zum Beispiel der Überprüfung der Stereochemie des α-Kohlenstoffes des abgespaltenen σ-Liganden [+]. Wir haben keinen Hinweis darauf erhalten, die charakteristische Ligandenanordnung von 14 durch eine Variation des σ-Liganden relativ zu 15 stabilisieren zu können. Eine Beeinflussung der Reaktivität dieses Systems wurde auf diesem Wege nicht erreicht. Wir haben daher die Möglichkeiten der C-C-Verknüpfung bei der Thermolyse verschiedener (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexe 15 unter drastischeren Reaktionsbedingungen geprüft.

[+] Für die Bromolyse von 16-Elektronen-Zirconocen-Komplexen fand Schwartz [69] Retention am α-Kohlenstoff. Aussagen zur Stereochemie der analogen Umsetzung von 14 bzw. 15 - als formale 18-Elektronen-Spezies - können hieraus jedoch nicht abgeleitet werden.

3.2. Die Thermolyse von (η^2-Acyl)zirconocen-Verbindungen

(η^2-Acetyl)methylzirconocen (15k) liegt in Lösung bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit CO und Dimethylzirconocen vor.[21b] Um diese Rückreaktion zu unterdrücken, führten wir die Thermolyse von 15k unter einem CO-Druck von 140 bar durch. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen bei Raumtemperatur war das Ausgangsmaterial 15k vollständig umgesetzt. In 40%-iger Ausbeute isolierten wir ein Produkt 38, dessen IR-Spektrum die charakteristischen Absorptionsbanden der gewinkelten Zirconocen-Einheit zeigt (ν = 3080, 1435, 1018, 815 cm^{-1}).[41]

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 38 finden sich zwei Singuletts im Verhältnis 5:3. Die Resonanz bei δ = 5,97 ppm läßt sich den Protonen der Zirconocen-Einheit, die bei δ = 1,87 ppm zwei äquivalenten Methyl-Gruppen zuschreiben. Der hydrolytische Abbau von 38 macht deutlich, daß diese Verbindung nicht aus einer einfachen Umlagerung des Ausgangsmaterials 15k resultiert, sondern daß ein weiterer Einbau von Kohlenmonoxid stattgefunden hat. Als einziges organisches Hydrolyseprodukt wurde in 90%-iger Ausbeute Acetoin erhalten. Wir schließen aus den erhaltenen Daten auf die Bildung des metallacyclischen En-diolatozirconocen-Komplexes 38.



13k 15k 38

Die Bildung von 38 demonstriert die prinzipielle Möglichkeit der Knüpfung von C-C-Bindungen am (η^2-Acyl)zirconocen-System, gibt je-

doch keinen Hinweis auf den mechanistischen Verlauf der Reaktion. Der Metallacyclus 38 scheint ein thermodynamisch begünstigtes Endprodukt einer komplexeren Reaktionsfolge darzustellen.

Eine Kupplung von η^2-Acyl- und Alkyl-Ligand kann durch die Thermolyse von (η^2-Benzoyl)methylzirconocen (15h) erzielt werden. Im Hydrolysat der Thermolysemischung von 15h fanden wir in geringer Ausbeute als organische Produkte Acetophenon und Methylphenylcarbinol. Allerdings führte die Thermolyse von 15h zu einem komplizierten Gemisch metallorganischer Verbindungen, das nicht aufgetrennt werden konnte. Die Reaktionsführung unter verschiedenen Bedingungen erbrachte keine Erhöhung der Selektivität der Umsetzung. Es ist denkbar, daß die Thermolyse von 15h einen ähnlichen komplizierten Verlauf nimmt, wie dies am Zirconaindan-System beobachtet worden ist. [48]

Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Umsetzungen finden wir einen wesentlich einfacheren Reaktionsverlauf bei der Thermolyse von (η^2-Aroyl)arylzirconocen. Beim Erhitzen von 15a bzw. 15b auf 70°C in Benzol oder Toluol zeigte sich nach einer Stunde ein vollständiger Umsatz des Ausgangsmaterials. Eine Freisetzung von CO während der Thermolyse wurde nicht beobachtet. Als Produkt dieser thermischen Reaktion wurde ein amorpher Festkörper (39) isoliert, der sich zu den üblichen Solvenzien als praktisch unlöslich erwies. Wir konnten jedoch von 39 übersättigte Lösungen erhalten, die eine Untersuchung der Eigenschaften der Substanz ermöglichten. Charakteristische Daten von 39a , das durch die Thermolyse von (η^2-p-Toluoyl)p-tolylzirconocen (15a) syn-

thetisiert wurde, sind im folgenden dargestellt.

Im IR-Spektrum von 39a lassen die typischen Absorptionsbanden bei ν = 3080, 1443, 1019 und 820 cm^{-1} auf den Erhalt der gewinkelten Metallocen-Struktur schließen. Die bei 1505 cm^{-1} im Ausgangsmaterial erscheinende Absorption der Carbonyl-Streckschwingung wird nicht mehr beobachtet.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 39a (Abb. 6) ist gegenüber dem des Eduktes 15a vereinfacht. Neben der Resonanz bei δ = 5,82 ppm, die den Protonen der beiden Cp-Liganden entspricht, finden sich ein Singulett bei δ = 2,22 ppm sowie vier Linien eines AA'BB'-Spin-Systems im Aromatenbereich. Das Intensitätsverhältnis der drei Signale mit 5:3:4 läßt auf eine magnetische Äquivalenz zweier p-Tolyl-Einheiten in 39a schließen.

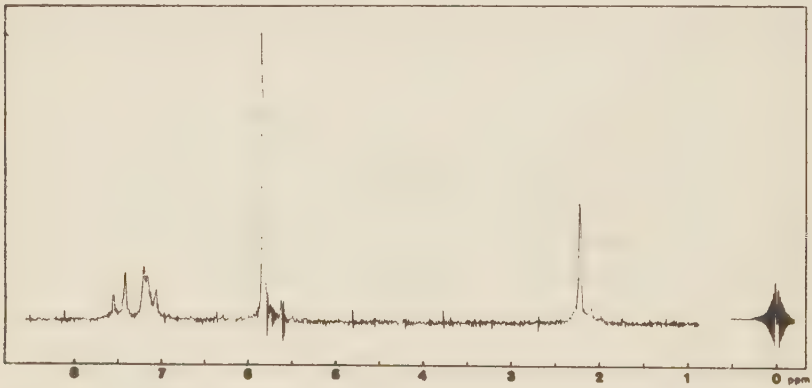


Abb. 6: ^{1}H-NMR-Spektrum von 39a (60 MHz, Toluol-D_8, rel. TMS)

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des Thermolyseproduktes 39a (Abb. 7) bestätigt die chemische Gleichwertigkeit der p-Tolyl-Gruppen. So erscheint bei δ = 20,8 ppm das Signal der Methyl-Gruppen; im

Bereich der ^{13}C-Absorption aromatischer Systeme lassen sich vier Resonanzlinien einer p-Tolyl-Einheit zuordnen (δ = 149,8; 126,4; 128 und 132,8 ppm). Die Absorption bei δ = 111,8 ppm ist auf die Cyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen. Unter üblichen Aufnahmebedingungen konnte die Resonanzlage des aus der Acyl-Gruppe von 15a stammenden "Carbonyl"-Kohlenstoffes nicht mit Sicherheit zugeordnet werden +. Erst die Verkürzung der Relaxationszeiten durch Zugabe von Tris(acetylacetonato)chrom(III) [70] ermöglichte die Zuordnung der entsprechenden Resonanz bei δ = 92,6 ppm.

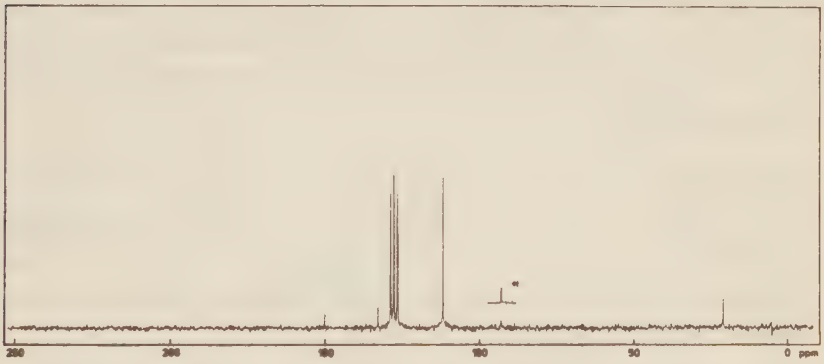


Abb.7: ^{13}C-NMR-Spektrum von 39a (22,63 MHz; C_6D_6; 40°C, int. Standard C_6D_6, 128 ppm rel. TMS) a) unabhängige Probe in Gegenwart von $Cr(acac)_3$

Die kryoskopische Bestimmung der Molmasse von 39a erfolgte ausgehend von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen von 15a in Benzol. Zunächst wurde der Wert für das Ausgangsmaterial ermittelt (gef. 430 $gmol^{-1}$,

+Die wiederholte spontane Kristallisation von 39a in der Meßzelle ermöglichte weder eine Erhöhung der Konzentration der Lösung, noch ausgedehnte Meßzeiten, um eine signifikante Signalintensität zu erzielen.

ber. 431 g mol^{-1}, für $C_{25}H_{24}OZr$). Daran anschließend wurde die Lösung für zwei Stunden auf 70°C erhitzt. Nach direktem Abkühlen dieser Thermolyse-Lösung fanden wir eine Molmasse des Produktes 39a von 460 g mol^{-1}. Im Verlaufe von drei Stunden erhöhte sich dieser Wert auf ca. 780 g mol^{-1}; eine weitere Veränderung wurde - im Rahmen der Meßgenauigkeit von ± 5% - bis zu 18 Stunden nach der Thermolyse nicht festgestellt.

Offenbar findet unter den gewählten Meßbedingungen auch in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur eine langsame Dimerisierungsreaktion statt. Wir nehmen an, daß die beschriebenen spektroskopischen Daten von diesem dimeren Produkt herrühren, da hier wesentlich höher konzentrierte Lösungen von 39a zur Messung erforderlich waren.

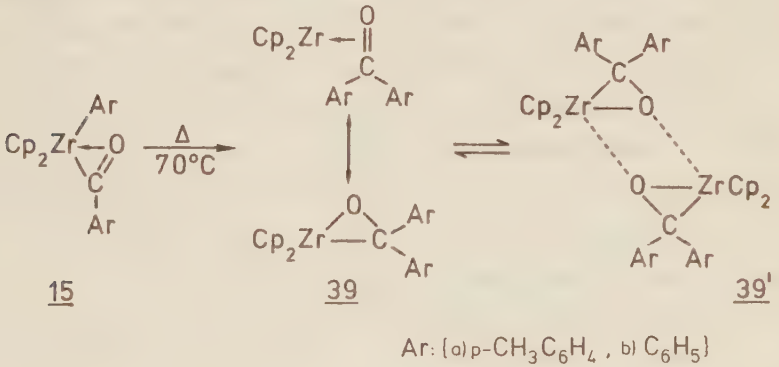
Die Kinetik der Umsetzung von (η^2-p-Toluoyl)p-tolylzirconocen (15a) zu 39a wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch bei 65°C in Toluol-D_8 anhand der Cp-Signale beider Verbindungen untersucht. Die Reaktion läßt sich durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben. Als Geschwindigkeitskonstante ermitteln wir einen Wert $k = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} und damit eine Gibbs-Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\ddagger}_{+65^oC} = 25{,}0 \pm 0{,}2$ kcal mol^{-1}. Für die analog verlaufende Thermolyse von (η^2-Benzoyl)phenylzirconocen (15b) zu 39b betragen die Werte bei 65°C $k = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} und $\Delta G^{\ddagger}_{+65^oC} = 25{,}1 \pm 0{,}2$ kcal mol^{-1}.

Um zu entscheiden, ob die Bildungsreaktion von 39a intra- oder intermolekular verläuft, wurde ein Kreuzungsexperiment durchgeführt. Dazu wurden Mischungen verschiedener (η^2-Aroyl)arylzirconocen-Komplexe thermolysiert und die erhaltenen Komplexmischun-

gen anhand ihrer Hydrolyseprodukte (s.u.) analysiert. Kreuzungsprodukte wurden in keinem Fall gefunden. Ein solches Experiment schließt naturgemäß nur dann einen intermolekularen Reaktionsverlauf aus, wenn die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen produktbildenden Einzelreaktionen von vergleichbarar Größe sind. Diese Bedingung ist angesichts der erhaltenen k-Werte bei den gewählten Substraten 15a und 15b sowie bei (η^2-p-Toluoyl)phenyl- (15i') und (η^2-Benzoyl)-p-tolylzirconocen (15i) [+] erfüllt.

Aufgrund der charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften (Bildungsweise, chemische Reaktionen (s.u.), Molmasse, spektroskopische Daten) vermuten wir, mit 39a einen Keton-Komplex isoliert zu haben, dessen Benzophenon-Einheit "side-on" an das Zentralmetall koordiniert ist.

Schema 8

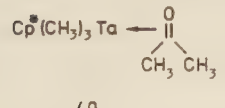


[+] Für die Thermolyse einer Mischung von 15i und 15i' (1:1,6) wurde eine mittlere Geschwindigkeitskonstante $k = 4{,}8 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ bei $+65^{\circ}C$ ermittelt.

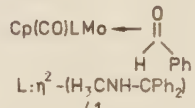
Insbesondere die drastische Hochfeld-Verschiebung der Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffes im ^{13}C-NMR-Spektrum gegenüber der des freien Liganden scheint charakteristisch für eine solche η^2-gebundene Carbonyl-Verbindung (Tab. 7).

Tab. 7: ^{13}C-NMR-Resonanzen η^2-komplexierter bzw. freier Carbonyl-Verbindungen [78]

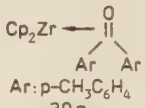
Substanz	40 [63j]	Aceton	41 [63k]	Benzaldehyd	39a	Di-p-tolylketon
(ppm)	111	206	81,6	191	92,6	195



40



41



39a

Der Einfluß der η^2-Komplexierung zeigt sich ebenso deutlich im IR-Spektrum: Während die Absorptionen der C=O-Streckschwingung in "end-on"-gebundenen Komplexen oft nur geringfügig vom Wert des freien Liganden abweichen ($\nu_{CO} > 1600\ cm^{-1}$) [65,71], scheint mit der η^2-Komplexierung der Carbonyl-Verbindung stets eine Verschiebung dieser Schwingung zu erheblich niedrigeren Wellenzahlen einherzugehen [+]; oberhalb 1600 cm^{-1} werden keine entsprechenden Absorptionen mehr beobachtet.

Wir nehmen an, daß die beobachtete Dimerisierung durch die Mög-

---

[+] Eine sichere Zuordnung der CO-Streckschwingung wurde bisher an η^2-Keton-Komplexen nicht vorgenommen. Hinweise auf die mögliche Lage der Absorption geben Schrock [63j] (40; ν_{CO} = 1200 cm^{-1}) und Roper [63i] ($(CO)_2(PPh_3)_2Os(\eta^2\text{-}CH_2O)$; ν_{CO} = 1017 cm^{-1}).

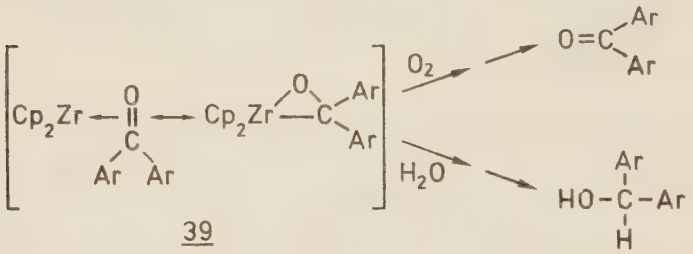
lichkeit der Ausbildung einer 18-Elektronen-Konfiguration am Metall begünstigt wird. In Analogie zu der von Floriani [72] ermittelten Struktur des η^2-Diphenylketentitanocen-Dimeren bietet sich eine Beschreibung der Molekülstruktur des Dimeren 39' an, die durch überbrückende Zr-O-Bindungsbeziehungen gekennzeichnet ist (Schema 8) +. Ein Hinweis auf ein bereits unter Normalbedingungen vorliegendes Gleichgewicht zwischen der dimeren Struktur 39' und dem monomeren (η^2-Benzophenon)zirconocen 39 läßt sich den Beobachtungen bei der Molmassenbestimmung entnehmen. Ebenso stimmt ein solches Gleichgewicht damit überein, daß die Umsetzung des isolierten Komplexes mit verschiedenen Reagenzien zu den gleichen einkernigen Zr-Verbindungen führt, wie sie aus der Thermolyse von 15a bzw. 15b in Gegenwart dieser Reaktionspartner erhalten werden.

(η^2-Benzophenon)zirconocen (39) erwies sich als außerordentlich reaktive Substanz gegenüber einer Reihe verschiedener Reaktionspartner. Neben charakterisierenden Umsetzungen mit Wasser und mit Sauerstoff haben wir das Verhalten von 39 gegenüber solchen Verbindungen untersucht, die eine Reaktivität im Sinne eines Olefin-Komplexes oder eines Metallalkyls - bzw. Metallaoxirans - erkennen lassen sollten. Hierzu erschienen einmal ungesättigte organische Verbindungen und zum anderen Alkylhalogenide als geeignete Reagenzien.

+ Die besonderen Lösungseigenschaften verhinderten die Herstellung geeigneter Kristalle von 39 bzw. 39' als Voraussetzung für eine Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung.

3.3. Reaktionen zur chemischen Charakterisierung von (η^2-Diarylketon)zirconocen (39)

Neben der spektroskopischen Untersuchung liefern der hydrolytische und der oxidative Abbau metallorganischer Verbindungen oft besonders aufschlußreiche Informationen über das Ligandensystem des Zentralmetalls. So reagierte 39b mit wässriger Salzsäure bei Ausschluß von Luftsauerstoff in einer quantitativ verlaufenden Umsetzung unter Bildung von Di-p-tolylcarbinol. In Gegenwart von Sauerstoff wurde bei der Hydrolyse von 39a zusätzlich Di-p-tolylketon gebildet. Trockener Sauerstoff setzte aus einer klaren Lösung von 39a spontan das aromatische Di-p-tolylketon frei.

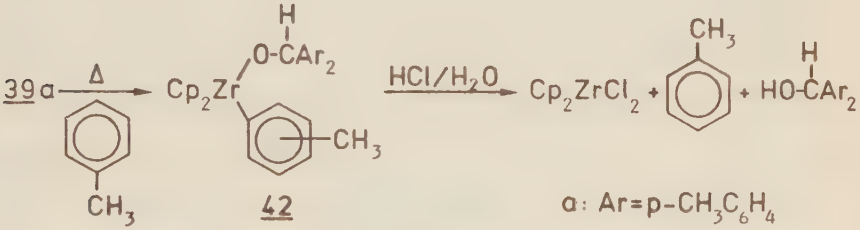


39

Eine interessante Reaktivität zeigt der Keton-Komplex 39 gegenüber ungesättigten organischen Substraten wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkenen und Alkinen.

Die ausgedehnte Thermolyse von 15a oder 39a in Toluol (12 Stunden, 80°C; 4 Stunden, 110°C) führte zu einer Reaktion mit dem aromatischen Lösungsmittel. Als Produkt der quantitativ verlaufenden Umsetzung konnte 42a identifiziert werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 42a läßt sich die Resonanz bei δ = 5,57 ppm den Protonen der Cp-Liganden zuordnen. Aufgrund der Signalintensität

wird das Signal bei δ = 2,00 ppm als Absorption der Methyl-Gruppe des Tolyl-Liganden betrachtet, und jenes bei δ = 1,83 ppm als zugehörig zu den beiden äquivalenten p-Tolyl-Gruppen des substituierten Methoxy-Liganden. Das einzelne Proton gibt zu einem Singulett bei δ = 5,80 ppm Anlaß. Die Resonanzen der aromatischen Protonen treten im Bereich von δ = 6,77 ppm bis 7,05 ppm auf. Entsprechend finden wir ein Intensitätsverhältnis von 10:3:6:1:12. Charakteristisch für die Struktur 42a sind die Hydrolyseprodukte. So erhielten wir mit verdünnter Salzsäure Zirconocendichlorid, Toluol und Di-p-tolylcarbinol als Abbauprodukte.

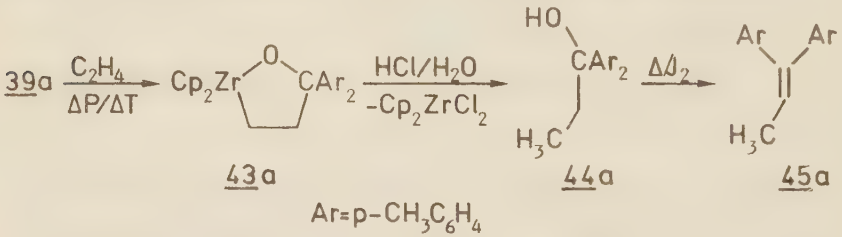


Um einen Hinweis auf die relative Position der beiden Substituenten des Tolyl-Liganden zu erhalten, wurde 42a einem Abbau mit Brom unterworfen. Aus der Reaktionsmischung konnte Bromtoluol gewonnen und im ^{1}H-NMR-Spektrum durch Vergleich mit authentischen Proben als Mischung von para- und meta-Bromtoluol erkannt werden. Das Isomerenverhältnis von para- zu meta-Bromtoluol wurde mit 1:1 bestimmt.

Diese Reaktion von 39a mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wird durch die Gegenwart von einer Reihe zugesetzter Alkene nicht beeinflußt. So führte die Thermolyse von 39a mit cis- und trans-Buten-2, Isobuten und verschiedenen cyclischen Olefinen in Toluol

zur ausschließlichen Bildung von 42a. Dagegen reagierte 39a auch in aromatischen Solvenzien quantitativ mit Ethylen, α-Olefinen und acetylenischen Kohlenwasserstoffen. Durch Konkurrenzexperimente wurden die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von 39a gegenüber Hexin-1, Hexin-3 und Hexen-1 zu 50:5:1 bestimmt. Als Reaktionsprodukte dieser Umsetzungen schließen wir aufgrund der hydrolytischen Abbauprodukte sowie der erhaltenen spektrokopischen Daten auf die Bildung der metallacyclischen Zirconocen-Komplexe 43a-f.

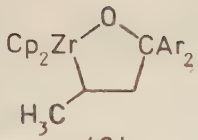
Der aus 39a und Ethylen gebildete Komplex 43a zeigte in üblichen Solvenzien keine ausreichende Löslichkeit zur spektroskopischen Charakterisierung. Die Abbauprodukte - Zirconocendichlorid (16e) und 1,1-Di-p-tolylpropanol-1 (44a) - sind mit der Formulierung einer metallacyclischen Fünfring-Struktur für 43a vereinbar.



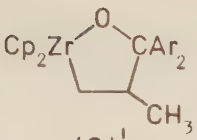
43a 44a 45a

Ar=p-$CH_3C_6H_4$

Im Gegensatz zur Reaktion mit Ethylen kann die analoge Umsetzung von 39a mit Propen im Prinzip zu zwei unterschiedlich strukturierten Produkten - 43b und 43b' - führen. Diese regioisomeren Komplexe unterscheiden sich hinsichtlich der Position des Methyl-Substituenten am Fünfring.



43b

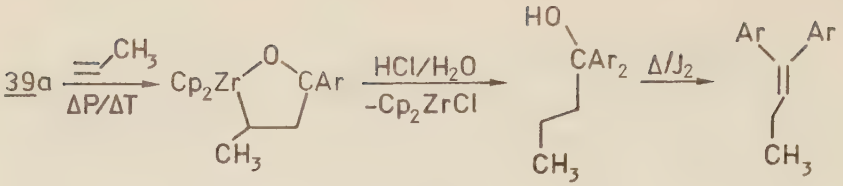


43b'

Ar=p-$CH_3C_6H_4$

Tatsächlich finden wir einen regiospezifischen Reaktionsverlauf. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt, in Übereinstimmung mit den Symmetrieverhältnissen der beiden denkbaren Regioisomeren 43b und 43b', zwei Singuletts bei δ = 5,83 ppm und 5,66 ppm, die den magnetisch unterschiedlichen Cp-Liganden einer Zirconocen-Einheit zugeordnet werden. Die Resonanz bei δ = 1,29 ppm des Methyl-Substituenten des Metallacyclus wird durch Kopplung mit dem Wasserstoff H_x zum Dublett aufgespalten (J = 7Hz). Die dem olefinischen Teil des Propens entstammenden Protonen geben Anlaß zu einem ABX-Spin-System. Der AB-Teil zeigt sieben Linien zwischen δ = 2,8 ppm und 3,7 ppm, während H_x, zum Multiplett aufgespalten, um δ = 2,7 ppm absorbiert. Die p-Tolyl-Einheiten zeigen Resonanz bei δ = 2,18 ppm (s, 6H, CH_3) sowie im Aromaten-Bereich zwischen δ = 6,88 ppm und 7,62 ppm (zwei überlappende AA'BB'-Systeme, 8H).

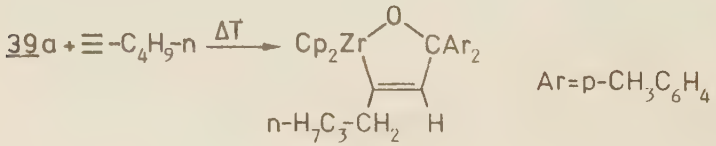
Die ungewöhnliche relative Lage der Protonen des ABX-Spin-Systems (Hochfeldverschiebung von H_x) [73] läßt die Bildung des Regioisomeren 43b vermuten. Dies wird durch die Hydrolyse des Komplexes bestätigt. Entsprechend der Stellung der Methyl-Gruppe in α-Position zum Metall (43b) finden wir als Hydrolyseprodukt dieser Substanz 1,1-Di-p-tolylbutanol-1 (44b), dessen Struktur durch Dehydratisierung zum 1,1-Di-p-tolylbuten-1 (45b) gesichert wurde.



43 b Ar=p-$CH_3C_6H_4$ 44 b 45 b

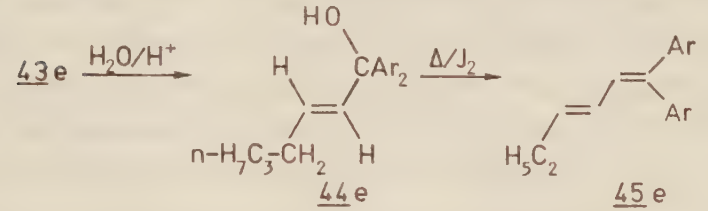
Die Bildung α-substituierter Metallacyclen scheint allgemein bei der Reaktion von 39b mit α-Olefinen zu erfolgen. Wir beobachteten die regiospezifische Bildung der entsprechenden Produkte auch bei der Umsetzung mit Buten-1 und Hexen-1. Ebenso scheinen 1-Alkine bevorzugt zum analogen regioisomeren Komplex zu reagieren.

So erhielten wir durch Umsetzung von 39a mit Hexin-1 in quantitativer Ausbeute als Reaktionsprodukt 43e. Im ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz zeigt sich bei δ = 5,78 ppm ein Singulett, das zwei magnetisch äquivalenten Cp-Liganden zugeordnet wird. Die p-Tolyl-Gruppen zeigen ein AA'BB'-Spin-System bei δ = 6,86 ppm und 7,31 ppm (ν_A, ν_B); die zugehörigen Methyl-Protonen treten als Singulett bei δ = 2,0 ppm auf. An der Grundlinie ist dieses Signal (δ = 2,1 ppm) durch die Absorption der Methylen-Protonen der n-Alkyl-Seitenkette verbreitert. Die Resonanz des olefinischen Protons wird bei δ = 5,34 ppm gemessen; die n-Propyl-Einheit schließlich tritt im Bereich von δ = 0,8 ppm bis 1,4 ppm als breite Signal-Gruppe auf.

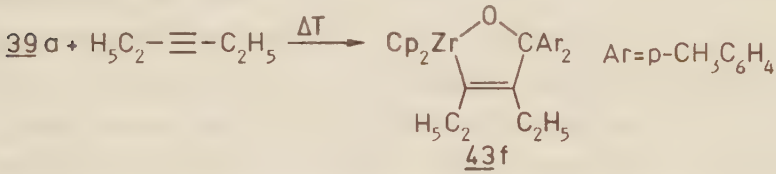


43 e Ar=p-$CH_3C_6H_4$

Die Orientierung der Seitenkette des Metallacyclus 43e bestätigt sich anhand des Hydrolyseproduktes. Als einziges Produkt wurde der tertiäre Alkohol 44e mit trans-disubstituierter Doppelbindung (ν_{CH}= 970 cm^{-1}) [43] identifiziert, der in Gegenwart von Jod zum 1,1-Di-p-tolylhepta-1,3-dien (45e) dehydratisiert.



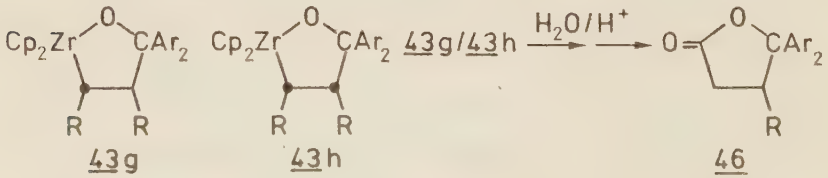
Während innere Olefine keine Reaktion mit 39a zeigten, beobachteten wir mit Hexin-3 den analogen Reaktionsverlauf unter Bildung der metallacyclischen Struktur 43f.



Aufgrund der zu geringen Reaktivität konnten 1,2-disubstituierte Alkene nicht zur Überprüfung des stereochemischen Verlaufes der Bildung der metallacyclischen Komplexe 43 verwendet werden. Es zeigte sich jedoch, daß 39a gegenüber den elektronenarmen Olefinen Fumarsäuredimethylester und Maleinsäuredimethylester eine erhöhte Reaktivität aufweist. Die Umsetzungen, die zu den entsprechend substituierten zirconacyclischen Verbindungen 43g und 43h führen, ermöglichen eine Überprüfung der Stereochemie dieser Reaktion.

(η^2-Di-p-tolylketon)zirconocen (39a) reagiert mit Fumarsäuredimethylester unter stereospezifischer Bildung nur eines metallorganischen Produktes. Im ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung treten neben den typischen Signalen der p-Tolyl-Gruppen zwei Singuletts bei δ = 3,13 ppm und 3,30 ppm auf, die wir zwei unterschiedlichen Ester-Funktionen zuordnen. Die bei δ = 5,95 ppm und 6,07 ppm gemessenen Resonanzlagen können wir den Cp-Liganden zuschreiben. Bei δ = 3,7 ppm und 4,3 ppm sehen wir zwei Dubletts mit dem Erscheinungsbild eines AB-Spin-Systems; die Kopplungskonstante beträgt 8,5 Hz. Das Intensitätsverhältnis der angegebenen Signale entspricht 5:5:3:3:1:1.

Eine Differenzierung zwischen den beiden denkbaren Stereoisomeren 43g und 43h ist erschwert aufgrund des hier geringen diagnostischen Wertes der vicinalen Kopplungskonstante des AB-Spin-Systems. [73] Zusätzlich ist mit der Protonolyse - die zum γ-Butyrolacton 46 führte - zwangsläufig ein Verlust der stereochemischen Information verbunden. Angesichts des trans-konfigurierten Ausgangsmaterials liegt es jedoch nahe, in dem erhaltenen metallacyclischen Reaktionsprodukt ebenfalls eine trans-Konfiguration (43g) zu vermuten.



R=CO_2CH_3 Ar=p-$CH_3C_6H_4$

Im Gegensatz zur Reaktion mit Fumarsäuredimethylester führte die Thermolyse von 39a mit Maleinsäuredimethylester unter gleichen

Reaktionsbedingungen zur Bildung zweier Produkte. Diese konnten nicht aufgetrennt werden. Nach der Hydrolyse der Mischung wurde als einziges organisches Produkt in 85%-iger Ausbeute das γ-Butyrolacton 46 isoliert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der metallorganischen Produktmischung zeigt neben den Signalen, die auf das Produkt des trans-Diesters mit 39a zurückzuführen sind, weitere Resonanzen, die auf eine ähnlich strukturierte zweite Komponente der Mischung schließen lassen. Zwei Singuletts bei δ = 5,91 ppm und 6,03 ppm können unterschiedlichen Cp-Liganden zugeordnet werden. Bei δ = 3,92 ppm erscheint als Halbspektrum eines AB-Spin-Systems ein Dublett (J_{AB}= 7,5 Hz, 1H). Die Absorptionen bei δ = 3,77 ppm (s, 3H) sowie bei δ = 2,87 ppm [+] (s, 3H) werden den unterschiedlichen Methylester-Gruppierungen zugeschrieben. Wir nehmen an, daß es sich bei dieser Substanz um das Produkt 43h der stereospezifischen Reaktion des cis-1,2-Diesters mit 39a handelt. Der Hauptbestandteil der Mischung - mit ca. 60% das trans-konfigurierte Produkt 43g - macht jedoch einen teilweisen Verlust der Stereochemie bei der Bildung des fünfgliedrigen Metallacyclus deutlich. Eine endgültige Zuordnung zu den Strukturen 43g und 43h können wir nicht treffen. Die experimentellen Ergebnisse beider Umsetzungen der isomeren Diester mit 39a zeigen jedoch, daß zumindest bei dieser Addition an das ungesättigte System ein Intermediärprodukt durchlaufen wird.

Die Reaktion von (η^2-Diarylketon)zirconocen (39) mit Alkylhalo-

---

[+] Als Ursache dieser für Methylester ungewöhnlichen chemischen Verschiebung sind Anisotropie-Effekte denkbar [73], die durch eine cis-Disubstituion wie in 43h begünstigt werden könnten.

geniden verläuft wesentlich schneller als die Adduktbildung mit α-Olefinen und Alkinen. Bei der Umsetzung von 39a mit Gemischen aus Hexin-1 und Ethyl- bzw. tert-Butylbromid (1:1) konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch das metallacyclische Produkt 43e nicht nachgewiesen werden.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung von 39 mit Halogenkohlenwasserstoffen erwies sich als deutlich abhängig vom Substitutionsgrad des jeweiligen Alkylhalogenides. Im Gegensatz zur Reaktion mit Olefinen führt eine erhöhte Alkyl-Substitution des Reaktionszentrums des Halogenkohlenwasserstoffs zu einer deutlichen Beschleunigung der Umsetzung. Die Zunahme der relativen Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber 39b beim Übergang von primären zu tertiären Alkylhalogeniden wurde für die Reihe Ethyl-, iso-Propyl- und tert-Butylbromid mit 1:4:18 ermittelt.

Mit gesättigten Alkylhalogeniden reagiert (η^2-Benzophenon)zirconocen (39b) unter Bildung dreier metallorganischer Produkte. Die Aufklärung der Struktur dieser Komplexe sei am Beispiel der Thermolysereaktion von 39b mit iso-Propylbromid erläutert (Schema 9, e: R = iso-Propyl; X = Br).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches läßt drei knapp aufgelöste Resonanzsignale im Cp-Bereich im angenäherten Produktverhältnis von 60:25:15 erkennen. Das Hauptprodukt 47e konnte durch fraktionierte Kristallisation (Toluol/Pentan) abgetrennt werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 47e zeigt sich neben einer breiten Absorption der Phenyl-Gruppen bei δ = 7,14 ppm eine Resonanz der Cp-Liganden bei δ = 5,87 ppm, sowie die charakteristischen Signale einer iso-Propyl-Gruppe bei δ = 2,75 ppm (sept.,

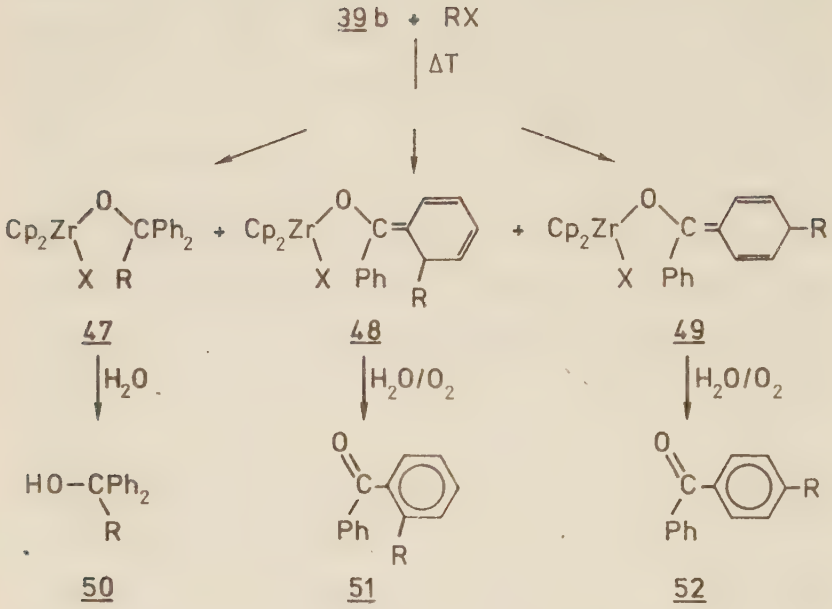
1H) und δ = 0,92 ppm (d, 6H). Als Hydrolyseprodukt dieser Verbindung isolieren wir Diphenyl-iso-propylcarbinol (50e), dessen Struktur wir zusätzlich durch Dehydratisierung zum 1,1-Diphenyl-2-methylpropen-1 (53e) sicherten.

Die verbleibenden metallorganischen Komponenten 48e und 49e konnten nicht aufgetrennt werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Mischung läßt jedoch zwei Cp-Signale sowie zwei unterschiedliche iso-Propyl-Gruppen erkennen. Die Hydrolyse dieser Mischung unter oxidativen Bedingungen lieferte an organischen Verbindungen zwei isomere substituierte Benzophenone: 2-iso-Propyl- und 4-iso-Propylbenzophenon (51e und 52e).

(Alkyl)diphenylcarbinole (50) und 2- und 4-alkylsubstituierte Alkylbenzophenone (51 und 52) sind als typische Abbauprodukte entsprechender Metall-Alkoholat- bzw. Metall-Enolat-Verbindungen beschrieben. [74,75] In Analogie dazu lassen die hier erhaltenen Hydrolyseprodukte 50e, 51e und 52e auf die Struktur der zirconorganischen Vorläufer entsprechend der in Schema 9 dargestellten Reaktionssequenz schließen.

Wie in der Literatur ausführlich dargestellt wurde, führt die Hydrolyse von Mischungen analoger Metall-Alkoholate und Metall-Enolate generell zu Gemischen von 50, 51 und 52, die ein genaues Abbild der zugrundeliegenden Mischung der organometallischen Vorstufen geben. [74,75] Hiermit ergab sich die Möglichkeit, durch eine einfache Analyse der organischen Produkte den Einfluß verschieden strukturierter Alkylhalogenide auf das aus der Reaktion mit 39b resultierende Produktverhältnis festzustellen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Schema 9



Tab. 8: Produktverteilung nach der Umsetzung von 39b mit Alkylhalogeniden [a)]

Produkte[b)]	a Methyl	b Ethyl	c Tetrahydrofurfuryl	d Allyl	e 2-Propyl	f 2-Octyl	g t-Butyl
47	86	88	80	89	67	68	49
48	9	8	10	4	11	13	4
49	5	4	10	7	22	19	47

a) Alkylbromide; Methyljodid

b) GC-Analyse der Hydrolyseprodukte [74,75] (Schema 9)

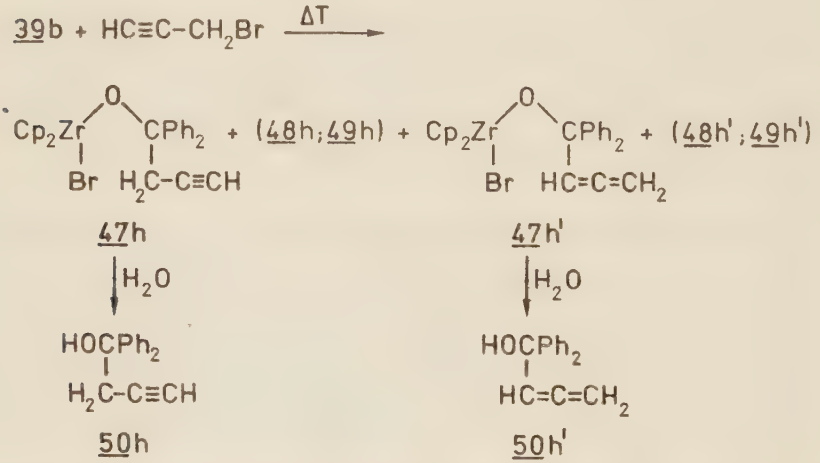
Das Verhältnis der Produkte 47, 48 und 49 wird in hohem Maße durch die Substitution des reagierenden Kohlenstoffzentrums des Alkylhalogenides beeinflußt. Beim Einsatz primärer Halogenkohlenwasserstoffe erweist sich die C-C-Bindungsbildung zum "Carbonyl"-Kohlenstoff von 39b als deutlich bevorzugt gegenüber der Bindung an konjugierte Positionen des aromatischen π-Systems. Diese Bevorzugung wird auch für Allylbromid beobachtet. Sekundäre und tertiäre Alkylhalogenide bewirken einen deutlich erhöhten Anteil an den ringsubstituierten Produkten 48 und 49. Mit tert-Butylbromid werden annähernd gleiche Ausbeuten an 47 und 49 gefunden. Die untersuchten Umsetzungen zeigten einen sehr einheitlichen Reaktionsverlauf. Die Gemische der beschriebenen Reaktionsprodukte wurden jeweils in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Insbesondere wurden keine Produkte gebildet, die auf Umlagerungen [+,76] der verwendeten Alkyl-Gruppen im Verlaufe der Reaktion hindeuten.

Ein kompliziertes Reaktionsgeschehen wurde bei der Umsetzung von 39b mit einigen ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen beobachtet. Zusätzlich zu den erwarteten Additionsprodukten 47, 48 und 49 traten weitere Produkte auf, die aus einer Umlagerung des Substituenten resultieren (47', 48' und 49'). Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Thermolysemischung zeigen sich ausgehend von 39b und Propargylbromid zwei Singuletts bei δ = 6,00 ppm und 5,93 ppm im Verhältnis 1:1, die Cp-Liganden zuzuordnen sind. Zwei Signale bei δ = 1,67 ppm bzw. δ = 2,97 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 spalten zum Triplett bzw. Dublett mit einer Kopplungkonstanten

---

[+] für R = Allyl nicht festgestellt

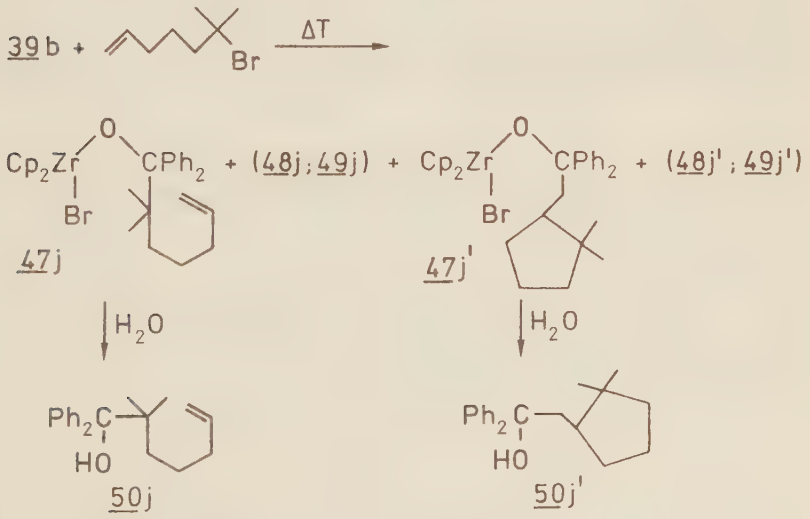
von 2,5 Hz auf und zeigen damit das Bild einer typischen Propargyl-Gruppe. Mit einer Gesamtintensität entsprechend zwei Protonen treten zwei zusätzliche Signale bei δ = 4,68 ppm und 4,58 ppm auf. Sie können als Dublett (J = 6 Hz) der Methylen-Einheit einer Allenyl-Gruppe aufgefaßt werden. Am Fuß der Cp-Signale bei δ = 5,77 ppm (J = 6 Hz) sind zwei Linien des zu erwartenden Tripletts des koppelnden dritten Allenyl-Protons zu erkennen. Die Bildung der Additionsprodukte mit Propargyl- bzw. Allenyl-Substituenten bestätigte sich anhand der Hydrolyseprodukte der metallorganischen Substanzmischung. Die isomeren Alkohole 50h und 50h' konnten mit etwa gleicher Ausbeute isoliert werden.



Die Produkte der konjugierten Addition entstehen im Anteil um 5% (Tab. 9). Als Abbauprodukte konnten sowohl Propargyl- als auch Allenyl-substituierte Benzophenone gefunden werden.

Die Umsetzung von (η^2-Benzophenon)zirconocen (39b) mit 6-Brom-

hexen-1 lieferte eine komplexe Produktmischung. Der Anteil an 47i, 48i und 49i - mit der Hex-1-en-6-yl-Gruppe als Substituent - macht nur noch etwa 23% des Produktgemisches aus. Dabei wird, wie für die Umsetzung von 39b mit einem primären Alkylhalogenid erwartet, 47i bevorzugt gebildet. Die Hauptmenge der Mischung besteht aus den analogen Verbindungen 47i', 48i' und 49i', die jeweils einen zur (Cyclopentyl)methyl-Gruppierung cyclisierten Alkyl-Substituenten enthalten. Auch hier dominiert das Produkt der Bindung der primären Alkyl-Gruppe mit dem "Carbonyl"-Kohlenstoff von 39b. Noch deutlicher ausgeprägt war die Bildung analoger umgelagerter Produkte beim Einsatz von 6-Brom-6-methylhepten-1. Die entsprechenden Komplexe mit cyclisiertem (2,2-Dimethylcyclopentyl)methyl-Substituenten (47j', 48j' und 49j') treten zu etwa 90% auf. Ebenfalls wird die stark bevorzugte Bindungsbildung zum "Carbonyl"-Kohlenstoff beobachtet (Tab. 9).



Aufgrund der geringen Ausbeute der Komplexe 47j, 48j und 49j konnte deren Produktverhältnis nur abgeschätzt werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß abweichend vom Verhältnis der umgelagerten Produkte (47j', 48j', 49j') eine Bevorzugung des Verknüpfungsproduktes des "Carbonyl"-Kohlenstoffes nicht mehr stattfindet.

Tab. 9: Produktverteilung nach der Umsetzung von 39b mit Halogenkohlenwasserstoffen (R-Br) [a]

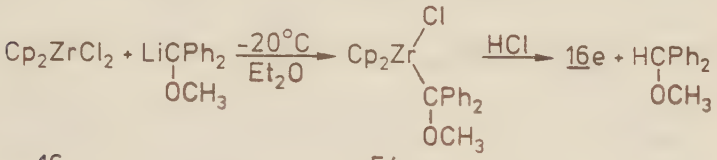
R		Produkte (%) 47	47'	48	48'	49	49'
Propargyl [b]	(h)	43	51	3		3	
Hex-1-en-6-yl [c]	(i)	19	74	1	1	2	2
6-Methyl-hept-1-en-6-yl [c]	(j)	5	75	3	5	3	9

a) Produktverhältnisse bestimmmt anhand der Hydrolyseprodukte
b) ^{1}H-NMR-spektroskopisch (47h/47h') bzw. GC-Ananlyse (48h/48h', 49h/49h' nicht aufgetrennt) c) GC-Analyse [75]

Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen hat es sich oft als nützlich erwiesen, nach unabhängigen Zugängen zu in Konkurrenzreaktionen gebildeten Produktgemischen zu suchen. Die formale Analogie der Reaktivität von 39b und von Lithiumbenzophenonketyl gegenüber Alkylhalogeniden ist auffallend. [75a] Die mechanistische Verwandtschaft des Ketyl-Systems mit der Wittig-Umlagerung entsprechender Lithiumbenzhydrylalkylether [75b] legt nahe , zu

überprüfen, ob der α-Zirconocenylbenzhydrylmethylether 54 einen solchen unabhängigen Zugang zu den betrachteten Systemen darstellt.

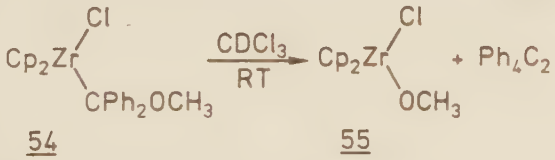
Ausgehend von Zirconocendichlorid (16e) und einem Äquivalent α-Lithiumbenzhydrylmethylether konnten wir 54 synthetisieren +. In 20%-iger Ausbeute wurden nach Umkristallisieren aus Chloroform feine Kristalle dieser Substanz erhalten.



16e 54

Das einfache ^{1}H-NMR-Spektrum von 54 zeigt ein breites Signal bei δ = 7,2 ppm als Resonanz der Phenyl-Protonen; bei höherem Feld - δ = 5,78 ppm - absorbieren die Cp-Liganden, und das weitere Singulett bei δ = 3,72 ppm läßt sich der Methoxy-Gruppierung zuordnen. Das Intensitätsverhältnis liegt bei 10:10:3. In Gegenwart von HCl reagierte 54 zu Zirconocendichlorid (16e) und einem Äquivalent Benzhydrol.

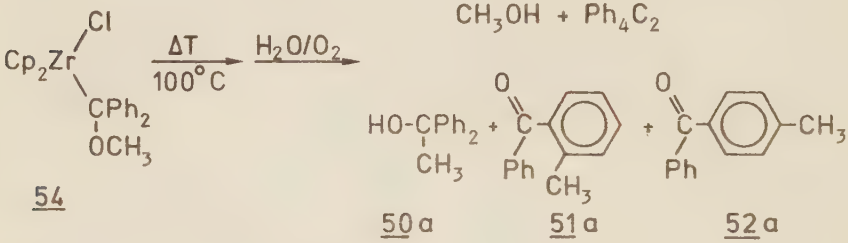
In Lösung ist der α-Zirconocenylether 54 thermisch nicht stabil. In langsamer Reaktion ($\tau_{1/2} \sim$ 1d) wurde bei Raumtemperatur die Bildung von Methoxyzirconocenchlorid (55) und Tetraphenylethylen beobachtet.



54 55

+ Die Wittig-Umlagerung des Edukts wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

Bei höheren Thermolysetemperaturen - um 100°C - treten zusätzlich drei weitere Produkte auf, die wir anhand ihrer Hydrolyseprodukte als 47k, 48k und 49k identifizieren konnten. Diese werden im Produktverhältnis 88:8:4 gebildet, wobei die Gesamtausbeute dieser Produkte bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel etwa 40% beträgt.



54 50a 51a 52a

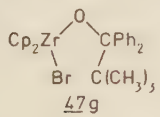
Das Verhältnis 47k:48k:49k zeigte im Rahmen der Analysengenauigkeit keine Abhängigkeit von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels. Dagegen scheint eine Erhöhung der Polarität eine geringfügige Bevorzugung der konkurrierenden α-Eliminierung zu bewirken. Die Geschwindigkeit der Abreaktion von 54 wird durch die Solvenspolarität nur wenig beeinflußt. Beim Übergang von Toluol als Reaktionsmedium zum 1,2-Dichlorethan wurde lediglich eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor zwei beobachtet (Tab. 10).

Tab. 10: Produktverteilung nach der Thermolyse von 54 in verschiedenen Solvenzien

Solvens	E_T[77]	T/°C	k/s^{-1} [b]	Produkte [a]			
				Ph_4C_2	47k	48k	49k
Xylol-D_{10}	/	140	/	51	43	4	2
Toluol-D_8	33,9	100	$1 \cdot 10^{-3}$	60	35	3	2
THF	37,4	100	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	70	27	2	1
1,2-Dichlorethan	41,9	100	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	77	20	2	1

a) GC-Analyse der Hydrolyseprodukte b) ^{1}H-NMR-spektroskopisch abgeschätzt

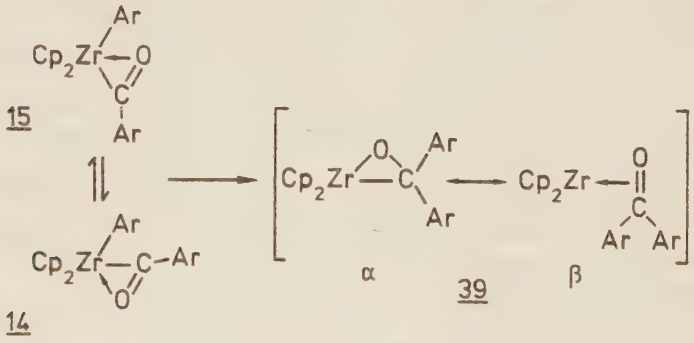
Der α-Zirconocenylbenzhydrylmethylether 54 erwies sich unter den Thermolysebedingungen (100°C, Toluol-D_8) als nicht inert gegenüber einem Überschuß an tert-Butylbromid. Es entstand eine relativ komplexe Produktmischung, wobei jedoch keine Bildung von 47g$^+$ beobachtet wurde. Eine intermediäre Beteiligung von (η^2-Benzophenon)zirconocen (39b) an der Bildung der Thermolyseprodukte des α-Zirconocenylethers 54 hätte dagegen 47g als Reaktionsprodukt erwarten lassen. Wir nehmen daher an, daß die Thermolyse des α-Zirconocenylbenzhydrylmethylethers 54 tatsächlich einen unabhängigen Zugang zu den in Konkurrenz gebildeten Produkten 47, 48 und 49 darstellt.



47g

3.4. Diskussion

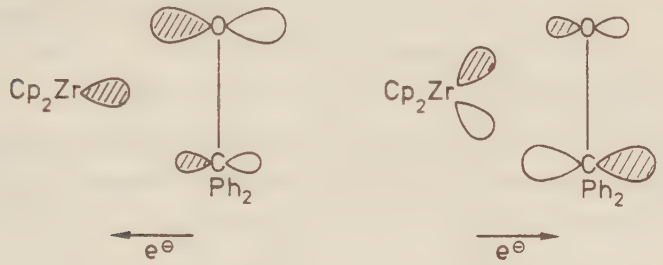
Die intramolekulare thermisch induzierte C-C-Verknüpfung ausgehend von (η^2-Aroyl)arylzirconocen (15) erfordert im Vergleich zu entsprechenden metallacyclischen Komplexen (24, 26) drastische Reaktionsbedingungen. In den (η^2-Aroyl)zirconocen-Isomeren 15 werden die zu verbindenden C-Atome des Acyl-Liganden und der σ-Aryl-Gruppe durch den in gleicher Ebene angeordneten Acyl-Sauerstoff getrennt. Die beobachtete relativ hohe Barriere der Verknüpfung dieser Zentren kann als Ausdruck der Notwendigkeit, eine günstigere sterische Voraussetzung zur Produktbildung zu schaffen, betrachtet werden. Es ist anzunehmen, daß dies durch die thermisch induzierte Gleichgewichtseinstellung mit dem für die C-C-Bindungsknüpfung günstigeren Isomeren 14 erreicht wird.



Zur Beschreibung der Bindungsweise des η^2-Benzophenon-Komplexes 39 lassen sich zwei unterschiedliche Formulierungen - 39α und 39β - heranziehen, die als mesomere Grenzformen der Verbindung 39 aufzufassen sind. Die formale Ähnlichkeit dieses Systems mit Übergangsmetall-Olefin-Komplexen legt nahe, zum Verständnis der

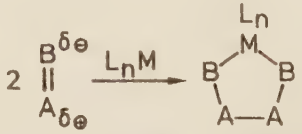
Bindungsweise des "side-on" koordinierten Ketons die allgemein akzeptierte Beschreibung nach Dewar [23] und Chatt und Duncanson [24] heranzuziehen.

Schema 10

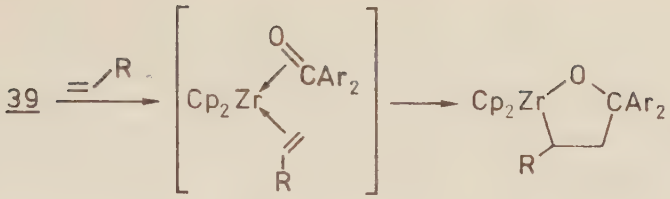


Nach diesem Bindungsmodell könnte prinzipiell die Bindungsbeziehung zwischen Keton und Übergangsmetall durch alleinige Elektronenübertragung vom Keton auf das Metall - entsprechend 39β - zustandekommen. Diese Bindung kann durch Rückgabe von Elektonendichte vom Metall zum Keton verstärkt werden. Nach Dewar [23] entspricht eine Zunahme dieses Rückbindungsanteils einer zunehmenden Bedeutung der Metallaoxiran-Grenzstruktur an der Gesamtbeschreibung von 39. Durch Kopplung dieser beiden Bindungskomponenten ist eine effektive Übertragung von Elektronendichte aus dem π in das π^* Orbital des Ketons zu erwarten. Daraus sollte eine Erniedrigung der elektrophilen bzw. eine Erhöhung der nucleophilen Eigenschaften des η^2-Keton-Liganden resultieren.
Die beiden Formulierungen 39α und 39β drücken in extremer Form diesen Einfluß der Bindungsweise auf die Reaktivität des η^2-komplexierten Ketons aus.

Aus den beobachteten Umsetzungen von 39 mit olefinischen und acetylenischen Kohlenwasserstoffen kann unserer Meinung nach kein Hinweis auf eine besondere Reaktivität im Sinne eines Metallalkyls (bzw. Metallaoxirans) abgeleitet werden. Vielmehr kann die Bildung der metallacyclischen Fünfring-Verbindungen analog zu den typischen Reaktionen von Metall-Olefin-Komplexen mit diesen ungesättigten Substraten verstanden werden.
Allerdings ist zu beachten, daß die ausschließliche Bildung des in α-Stellung zum Metall substituierten Regioisomeren 43 im Widerspruch zu der theoretischen Analyse analoger Systeme [79] steht. Aufgrund von MO-Betrachtungen wird eine signifikant niedrigere Cyclisierungsbarriere der Regioisomerenbildung solcher Metallacyclopentane vorausgesagt, die aus der Verknüpfung derjenigen Reaktionzentren der Liganden mit dem Metall resultieren, die kleinere Koeffizienten der π^*-Orbitale aufweisen.



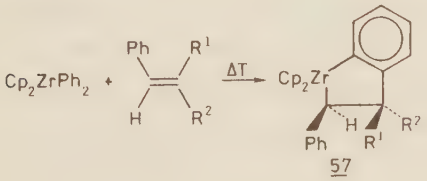
Es ist jedoch eine Reihe von Reaktionen bekannt, die - wie 39 - eine von der Voraussage abweichende Regioselektivität zeigen. Dabei scheinen stereochemische Faktoren einen entscheidenden Einfluß auf die Produktbildung nehmen zu können. [79,80] Wegen der besonderen sterischen Beanspruchung, hervorgerufen durch die Aryl-Substituenten und Cp-Liganden, steht unserer Meinung nach die Bildung des "falschen" Isomeren 43 nicht im Widerspruch zu einer Reaktivität von 43 analog zu der eines typischen Olefin-Komplexes.



58 43

Die theoretische Analyse der Metallacyclopentan-Bildung basiert auf einem Modell simultanen Bindungsschlusses [35,79]. Unseres Wissens nach wurde dieses Postulat jedoch experimentell nicht allgemein überprüft, etwa durch Verfolgung des stereochemischen Verlaufes der Reaktion +. Bei der Reaktion von 39b mit Maleinsäuredimethylester finden wir einen deutlichen Hinweis auf einen mehrstufigen Reaktionsverlauf. Der beobachtete Verlust der Stereochemie der Alken-Einheit legt die Annahme eines Intermediärproduktes - wie z.B. 56 - nahe, das durch eine Rotation um die C-C-Bindung Anlaß zur Bildung des Isomerengemisches geben kann. In Einklang mit einem solchen Reaktionsverlauf steht auch die gegenüber α-Olefinen erhebliche Reaktionsbeschleunigung beim Einsatz der ungesättigten 1,2-Diester.

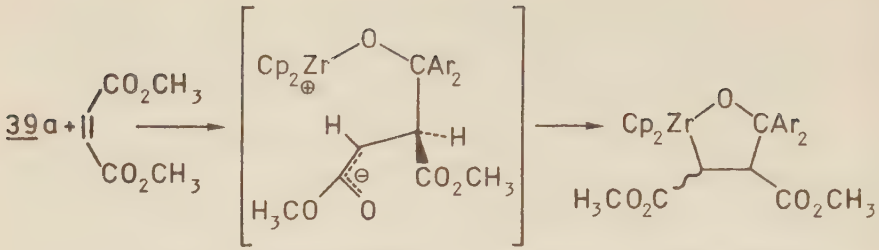
+ Erker und Kropp [81] finden einen stereospezifischen Reaktionsverlauf bei der Bildung der Zirconaindane 57a und 57b:



57

57a : R^1=H; R^2=Ph

57b : R^1=Ph; R^2=H



56 43g/43h

Mangels geeigneten experimentellen Vergleichsmaterials kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß ein hier "normaler" Reaktionsverlauf analog der Bis(olefin)-Komplex-Cyclisierung vorliegt.

Das beobachtete Reaktionsverhalten kann auch dahingehend interpretiert werden, daß 39b gegenüber den verwendeten olefinischen Kohlenwasserstoffen eine Reaktivität vergleichbar der eines Olefin-Komplexes zeigt, während der durch die Resonanzform 39 dargestellte Metallalkyl-Charakter erst bei der Reaktion mit dem vergleichsweise elektronenarmen Olefin (Dimethylmaleat) zum Ausdruck kommt.

Zum Verständnis der Umsetzungen von (η^2-Benzophenon)zirconocen mit Alkylhalogeniden ist ein Vergleich mit solchen Reaktionen aufschlußreich, die zu vergleichbaren Produktzusammensetzungen führen (Tab. 11).

Es ist bemerkenswert, daß die Reaktionen von Methylmagnesiumbromid bzw. von Methyllithium mit Benzophenon - für die ein polarer Reaktionsmechanismus nachgewiesen wurde - ohne die Bildung von ortho- und para-Methylbenzophenon verläuft. Dagegen werden die

substituierten Benzophenone 51 und 52 stets auch in den Umsetzungen gefunden, für die heute ein radikalischer Reaktionsweg allgemein akzeptiert ist (tert-Butyl-Grignard; Benzophenonketyl; Wittig-Umlagerung). Das Auftreten der Verbindungen 51 und 52 scheint demnach charakteristisch für einen radikalischen Reaktionsverlauf zu sein und legt damit auch für die Produktbildung der Reaktionen von 39 mit Alkylhalogeniden die Formulierung eines Radikalweges nahe. Damit übereinstimmend beobachten wir eine Erhöhung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung mit zunehmender Alkyl-Substitution am Reaktionszentrum des verwendeten Halogenkohlenwasserstoffes.

Tab. 11: Verteilung der Hydrolyseprodukte 50, 51 und 52 verschiedener organometallischer Umsetzungen am Benzophenon-System

Reaktion	Produkte (%) [a] 50	51	52	Lit.
$CH_3Li + Ph_2C{=}O$	100	/	/	75b
$CH_3MgBr + Ph_2C{=}O$	100	/	/	83
$R\cdot + Ph_2\dot{C}{-}O^-Li^+$	44	9	47	75a
$t\text{-}C_4H_9MgBr + Ph_2C{=}O$	44	"Spuren"	50	74
$[R\text{-}\dot{C}H_2\ Li^+\ {}^-O\text{-}\dot{C}Ph_2]$	85	10	5	75b
$Cp_2Zr(\eta^2\text{-}O{=}CPh_2)$				diese Arbeit
$+ C_2H_5Br$	88	8	4	
$+ i\text{-}C_3H_7$	67	11	22	
$+ t\text{-}C_4H_9$	49	4	47	

a) (Alkyl)diphenylcarbinol (50); 2-Alkylbenzophenon (51); 4-Alkylbenzophenon (52)

Einen weiteren Hinweis auf die Beteiligung radikalischer Intermediate an der Produktbildung gibt die Beobachtung von Umlagerungsprodukten bei einigen Reaktionen. So zeigt das Auftreten von Verbindungen mit dem (Cyclopentyl)methyl-Substituenten beim Einsatz von 6-Bromhexen-1 und 6-Brom-6-methylhepten-1 die intermediäre Bildung der entsprechenden primären bzw. tertiären Radikale an. Die Cyclisierung zur (Cyclopentyl)methyl-Gruppe ist als charakteristische Reaktion des Hex-1-en-6-yl-Radikals bekannt. [85,86]

$k_c(25^oC) = 1 \cdot 10^5\ s^{-1}$

Ebenso kann die Bildung von Produkten mit der umgelagerten Allenyl-Gruppierung (z.B. 47h') als Resultat einer radikalischen Reaktion verstanden werden.

Die Reaktionsprodukte sowie die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung von 39b mit Alkylhalogeniden machen einen radikalischen Bildungsweg wahrscheinlich, geben aber keine Auskunft über die Art der am C-C-Verknüpfungsschritt beteiligten Reaktionspartner. Sowohl eine direkte Addition des entsprechenden Alkylradikals an das Ausgangsmaterial 39b - z.B. als Fortpflanzungsschritt einer Radikalkettenreaktion - als auch die Rekombination zweier Radikale sind prinzipiell denkbare Alternativen, die zu den beobachteten Produkten führen können.

Da wir bei der Thermolyse des α-Zirconocenylbenzhydrylmethylethers 54 und bei der Reaktion von 39b mit Methyljodid im Rahmen der Analysengenauigkeit gleiche Verhältnisse der Hydrolyseprodukte 50a, 51a und 52a erhalten haben, erscheint uns eine unmittelbare Beteiligung dieser verschiedenen Edukte am produktbildenden Schritt unwahrscheinlich +. Wir nehmen deshalb an, daß die organometallischen Verbindungen 47, 48 und 49 jeweils aus der Kombination von Radikalen - hier einem Alkyl-Radikal mit dem Zr-Benzophenonketyl - hervorgehen.

Hinweise darauf, ob die Abreaktion dieser im Verlaufe der Umsetzung gebildeten Radikale im Lösungsmittelkäfig ihrer Entstehung oder aber durch die Kombination freier Radikale in Lösung zu formulieren ist, lassen sich in einigen Fällen durch einen Vergleich der Produktverhältnisse mit denen verwandter Reaktionen gewinnen (Tab. 11). So zeigt die Wittig-Umlagerung von α-Lithiumbenzhydrylalkylethern - für die ein in hohem Maße "intramolekularer" Reaktionsverlauf abgeleitet wurde - die bevorzugte Bildung des Diphenylalkylcarbinols 50. [75b] Ein charakteristisch verändertes Produktverhältnis kann dagegen aus der Rekombination freier Radikale in Lösung hervorgehen, wie am System Alkylhalogenid-Lithiumbenzophenonketyl gezeigt wurde. [75a] In diesem Fall entstehen das Carbinol 50 und 4-Alkylbenzophenon (52) in etwa

---

+ Die hohe Reaktivität von 39 gegenüber verschiedensten Reagenzien verhinderte die Möglichkeit der Erkennung einer Radikalkettenreaktion durch übliche Abfangversuche. [87]

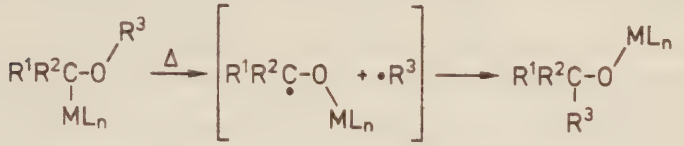
gleichen Anteilen.

Die Abhängigkeit des Produktverhältnisses 50 : 51 : 52 vom Verzweigungsgrad des Alkylhalogenides scheint für die Umsetzung mit (η^2-Benzophenon)zirconocen (39a) zunächst die Konkurrenz "intra-" und "intermolekularer" Radikalrekombinationen anzudeuten. Die Verwendung des 6-Bromhexen-1 sowie des 6-Brom-6-methylhepten-1 ermöglicht uns, in diesen Fällen den Anteil an intermolekularen Produkten direkt zu bestimmen.

Für die irreversible Cyclisierung des Hex-1-en-6-yl-Radikals wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k_c(25^oC) = 1 \cdot 10^5\ s^{-1}$ ermittelt. [85] Diese Cyclisierung ist damit um mehrere Größenordnungen langsamer als Radikalrekombinationen im Lösungsmittelkäfig. [86] Garst und Smith [75] schätzen einen limitierenden Wert von $k_{re} = 1{,}5 \cdot 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$ für die geminate Radikalrekombination für das System Hex-1-en-6-yl/Lithiumbenzophenonketyl ab. Hieraus folgt, daß durch geminate Radikalrekombination gebildete Produkte ("Käfigprodukte") keine wesentliche Cyclisierung der Hexenyl-Gruppe zeigen sollten. Aus der von uns beobachteten hohen Ausbeute an cyclisierten Produkten bei der Reaktion von 39b, sowohl mit 6-Bromhexen-1 (77%) als auch mit 6-Brom-6-methylhepten-1 (90%), kann in diesen Fällen auf einen dominierenden Anteil der Produktbildung durch Rekombination freier Radikale in Lösung geschlossen werden.

Für die Bildung der intermediären Radikale sind für die verschiedenen Ausgangsmaterialien - 54 bzw. 39b und Alkylhalogenid - unterschiedliche Prozesse denkbar.

Wir vermuten, daß das für die Entstehung von 47k, 48k und 49k verantwortliche Intermediat 60 aus dem α-Zirconocenylbenzhydrylmethylether 54 durch eine direkte, thermisch induzierte homolytische Spaltung der C-O-Bindung gebildet wird.



54/59 60

54: ML_n= Cp_2ZrCl, R^1=R^2= Ph, R^3= Methyl, T = 100°C

59a: ML_n= $SiMe_3$, R^1=R^2= Ph, R^3= Methyl, keine Reaktion unter $T_{Zers.}$= 240°C [88]

59b: ML_n= $SiMe_3$, R^1=R^2= Ph, R^3= Benzyl, T = 185°C [88]

Alternative Bildungsweisen von 60 , insbesondere über polare Zwischenstufen - wie am entsprechenden Fall der Thermolyse von 59b von Reetz [88] ausführlich diskutiert - werden durch unsere experimentellen Befunde nicht gestützt. Akzeptiert man den homolytischen Bindungsbruch als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Weges zum Intermediat 60, so liegt es nahe, die relativ milden Reaktionsbedingungen der Radikalbildung auf eine Reaktionsbeschleunigung, bedingt durch die benachbarte Zirconocenyl-Einheit,zurückzuführen. [35]

Für den Bildungsprozess der produktbestimmenden Radikale ausgehend von (η^2-Benzophenon)zirconocen (39) und Alkylhalogeniden können verschiedene plausible Wege formuliert werden.

Eine intermediäre Bildung von Metallalkylen [89], die unter den Reaktionsbedingungen mit gleichzeitig gebildetem Diarylketon in einem Folgeschritt abreagieren, ist wenig wahrscheinlich. Solche Intermediate sollten sich durch charakteristische Umlagerungsreaktionen zu erkennen geben. So ist bekannt, daß am α-Kohlenstoff verzweigte Alkylzirconocenhalogenide zur schnellen Isomerisierung der Alkyl-Gruppe führen. [76] Bei der Reaktion von 39 mit sekundären bzw. tertiären Halogenkohlenwasserstoffen beobachten wir jedoch keine entsprechenden Additionsprodukte mit umgelagerten Alkyl-Substituenten. Ebenso resultieren keine Umlagerungsprodukte aus der Umsetzung von 39b mit Tetrahydrofurfurylbromid. Die Tetrahydrofurfuryl-Gruppierung sollte hier als empfindliche Sonde einen anionischen Charakter des primären Kohlenstoffatoms durch ringöffnende Umlagerung anzeigen.[75]
In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liegt die Annahme einer "direkten" Bildung der produktbestimmenden Radikale nahe. Als alternative Reaktionsmechanismen bieten sich hier der einstufige Halogentransfer oder aber mehrstufige Prozesse mit einleitendem Elektronen-Transfer an. [84] Anhand der gefundenen Produktmischungen kann keine Entscheidung zwischen diesen Alternativen getroffen werden. Es wird jedoch für Beispiele anderer organometallischer Reduktionsprozesse für diese unterschiedlichen Mechanismen ein signifikant abweichender Einfluß der Struktur der Alkylhalogenide auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten berichtet [84] (Tab. 12). Demnach zeigen die Reaktionen, für die ein Halogenatom-Transfer als geschwindigkeitsbestimmender Schritt postuliert wurde, mit fortschreitender Substitution

des Alkylhalogenides eine wesentlich stärker ausgeprägte Zunahme von k_{rel} als solche Umsetzungen, die durch Elektronen-Transfer eingeleitet werden.

Tab. 12: Reduktion von Alkylhalogeniden durch verschiedene Metall-Komplexe

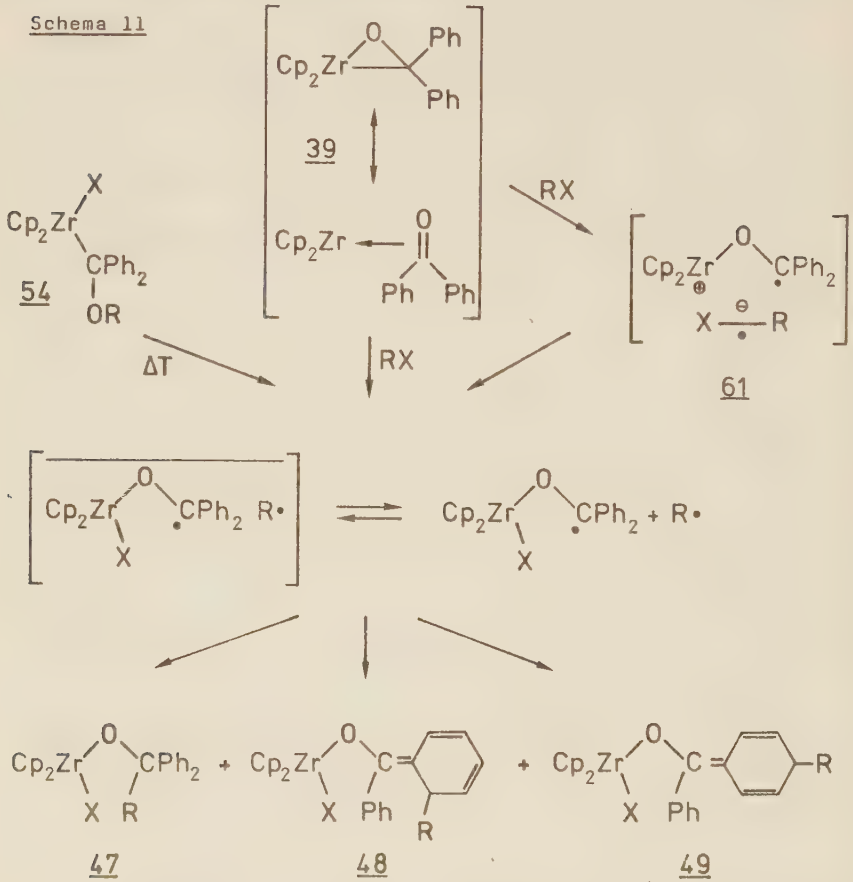
Alkylhalogenid	Reduktand	k_{rel}	Lit.
$n\text{-}C_3H_7Br$	$(en)_2Cr^{II}$ a)c)	1	90
$i\text{-}C_3H_7Br$	"	85	
$t\text{-}C_3H_9Br$	"	450	
$n\text{-}C_4H_9Br$	Na(anthracen) b)	1,0	91
$i\text{-}C_4H_9Br$	"	3,9	
$t\text{-}C_4H_9Br$	"	9,9	
CH_3J	$Li(Ph_2CO)$ b)	1,0	75a
$CH_2{=}CH(CH_2)_4J$	"	2,6	
$C_2H_5(CH_3)_2CJ$	"	4,5	
C_2H_5Br	$Cp_2Zr(\eta^2\text{-}Ph_2CO)$	1	diese Arbeit
$i\text{-}C_3H_7Br$	"	4	
$t\text{-}C_4H_9Br$	"	18	

a) Halogenatom-Transfer b) Elektronen-Transfer [84]
c) en: Ethylendiamin

Ein Vergleich dieser Werte mit der von uns beobachteten Sequenz relativer Geschwindigkeiten der Reaktionen des (η^2-Benzophenon)-zirconocens (39b) deutet auf einen Elektronen-Transfer im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Bildung eines Radikal-

kation/Radikalanion Paares (61) hin. Nachfolgend zerfällt dieses Paar in schneller Reaktion.

Schema 11



Dieser Reaktionsverlauf ist aus einer Reaktivität von 39 entsprechend der eines Metallalkyls zu erklären. Hiermit stimmt die Beobachtung überein, daß in einigen Reaktionen der "Carbonyl"-Kohlenstoff des komplexierten Ketons basischen Charakter

zeigt. So führen hinreichend acide Substanzen zur Protonierung dieses C-Atoms. Bei der Reaktion von 39a mit aromatischen Kohlenwasserstoffen im Sinne einer Friedel-Crafts Reaktion fungiert dieser Kohlenstoff entsprechend als interner Protonenakzeptor.

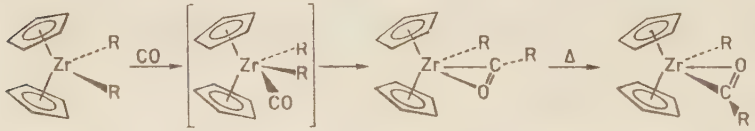
Die chemischen Reaktionen von (η^2-Diarylketon)zirconocen machen ein ambivalentes Reaktionsverhalten dieser Verbindung deutlich. Während einerseits die Reaktion von 39 mit Alkenen analog zu der typischer Olefin-Komplexe beschrieben werden kann, deutet zum anderen die Reaktionsweise von 39 als Elektronendonor bzw. Protonenakzeptor Eigenschaften im Sinne eines Metallalkyls an. Aufgrund der beobachteten Reaktionsweise von 39 als Metalla-oxiran erscheint es gerechtfertigt, für ähnliche η^2-Keton- bzw. η^2-Aldehyd-Komplexe, die zum Verständnis von C-C-Verknüpfungsreaktionen früher Übergangsmetalle als Intermediärprodukte postuliert wurden, eine für organometallische σ-Komplexe typische Reaktivität anzunehmen.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Ablauf C-C-verknüpfender Reaktionen am Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(IV)-System wurde untersucht.

Die Insertionsreaktion von Kohlenmonoxid in die Zr-C-σ-Bindung unterschiedlich substituierter Zirconocen-Komplexe (13) führt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu stereoisomeren (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexen (14 bzw. 15). Die unter kinetischer Kontrolle erhaltenen Carbonylierungsprodukte (14) isomerisieren bei tiefen Temperaturen irreversibel zu den thermodynamisch favorisierten Komplexen 15.

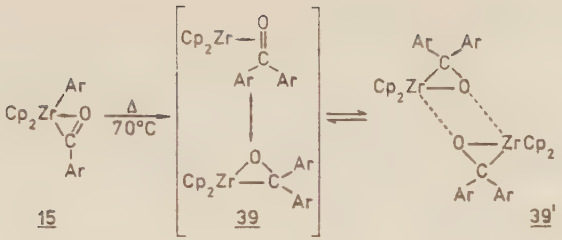
Aus der Stereochemie dieser Carbonylierungsreaktion wurde auf eine laterale Primärkoordination des Kohlenmonoxides an 13 als einleitender Schritt der Insertion geschlossen.



13 17 14 15

Die Derivatisierung von 14 durch elektrophile Spaltung der Zr-C(η^1-Ligand)-Bindung führt unter vollständigem Verlust der stereochemischen Information am Metall zu Komplexen mit der charakteristischen Ligandenanordnung von 15.

Die Thermolyse der (η^2-Aroyl)arylzirconocen-Verbindungen 15 verläuft unter Kupplung des Aroyl- und Aryl-Liganden zu isolierbaren (η^2-Diarylketon)zirconocen-Komplexen (39).



Der Verlauf der Umsetzungen von 39 mit verschiedenen Reagenzien kann als Ausdruck einer Reaktivität dieses Komplexes entsprechend der eines Metallaoxirans interpretiert werden.

5. Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen mit metallorganischen Substanzen sowie die Handhabung der Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argonatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik).

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden unter Rückfluß mit geeigneten Trocknungsmitteln und anschließende Destillation gereinigt und absolutiert. Für chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie Pentan, Hexan, Benzol und Toluol fand dabei Diphosphorpentoxid (Sicapent, Fa.Merck), für Diethylether und THF Lithiumaluminiumhydrid Verwendung.

Der Gehalt an aktivem Metallorganyl der in Lösung hergestellten Organolithium-Verbindungen wurde jeweils vor Gebrauch titrimetrisch ermittelt.[92]

Zur spektroskopischen Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wurden herangezogen:

^{1}H-NMR-Spektren: Varian A-60 D; Varian T-60 und Varian NV14, Tief- und Hochtemperaturmessungen: Varian NV14 Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf TMS (0,00 ppm; δ-Skala; innerer Standard). Zur Beschreibung der Signale werden angegeben: Signalform (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, b = breit), Kopplungskonstante J in Hz,

Zahl der Protonen, Zuordnung.

^{13}C-NMR-Spektren: Bruker WH 90-FT (22,63 MHz)
Als innere Standards dienten $CDCl_3$ (77,0 ppm), CD_2Cl_2 (53,1 ppm), C_6D_6 (128 ppm) bezogen auf TMS (0,00 ppm). Die Multiplizitäten (Abkürzungen s.o.) ergaben sich aus Spektren, die unter "off-resonance"-Bedingungen aufgenommen wurden.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325. Zur Kompensation von Lösungsmittelabsorptionen wurde eine Referenzzelle mit variabler Schichtdicke verwendet (Perkin-Elmer). Angegeben sind jeweils ausgewählte charakteristische IR-Absorptionsbanden der Verbindungen.[43,45]

UV-Spektren: Varian Cary 17. Schichtdicke der Küvetten: 1 cm.

Massenspektren: CH5 MAT-Varian
Die Isotopenverteilung von natürlich vorkommendem Zirconium (^{90}Zr (51,5%), ^{91}Zr (11,2%), ^{92}Zr (17,1%), ^{94}Zr (17,4%), ^{96}Zr (2,8%))[93] gibt Anlaß zu einem charakteristischen Erscheinungsbild Zr-haltiger Fragmente. Der Zuordnung einzelner Signale (m/e) liegen stets die am häufigsten vorkommenden Isotope zugrunde (^{90}Zr, ^{12}C, ^{1}H).

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Hewlett-Packard 5750G Research Chromatograph
Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator

Für die präparative Gaschromatographie wurde der Varian-Aerograph 90P eingesetzt.

Als analytische bzw. als präparative Säulen dienten:

DC 200 (3% auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 2 m)
DEGS (10% auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 3 m)
Carbowax 20M (20% auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 2 m)
Apiezon L (10% auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 2 m)
DC 550 (20% auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 2 m)
SE 30 (10% auf Chromosorb P, 80-100 mesh, 2 m)

Die jeweils verwendete stationäre Phase sowie die Arbeitstemperaturen sind im Text angegeben. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Strömungsgschwindigkeit lag bei 60 ml min^{-1} (analyt.) bzw. 100 ml min^{-1} (präp.).

Präparative säulenchromatographische Trennungen wurden an aufgeschütteten Kieselgelsäulen durchgeführt (Kieselgel 60, 0,063 - 0,2 mm).
Die Trennungen wurden dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60, F 254 Fertigplatten, Fa.Merck) verfolgt.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden durchgeführt von der Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr.

Für die durchgeführten Messungen danke ich den Herren Dr. W.Dietrich (^{13}C-NMR-Spektren) und Dr. D.Müller (Massenspektren, GC/MS), sowie ihren Mitarbeitern.

Herrn Ing.grad. R.Breuckmann danke ich für seine Hilfe bei gaschromatographischen Untersuchungen.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen und die gute Zusammenarbeit danken.

Mein besonderer Dank für sein stets gezeigtes Interesse und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit gilt Herrn Dr. G.Erker.

5.1. Synthese und Carbonylierung von Zirconocen(IV)-Komplexen

Darstellung von Zirconocendichlorid (16e)

Zirconocendichlorid wurde entsprechend der Literaturvorschrift[94] synthetisiert. Ausgehend von zwei Mol Cyclopentadienylnatrium und einem Mol Zirconiumtetrachlorid wurden 230 g (79%) weißes, grobkristallines 16e erhalten.

Synthese von Dimethyzirconocen (13k) [94a]

Zu einer Suspension von 15 g (51,3 mmol) 16e in 150 ml Ether wurden bei -78°C unter kräftigem Rühren 180 ml einer 0,95 M Methyllithium-Ether-Lösung getropft. Es wurde langsam auf 0°C erwärmt und zwei Stunden nachgerührt. Nach Abziehen des Ethers im Vakuum wurde der verbleibende weiße Rückstand mit 200 ml Pentan bei Raumtemperatur aufgerührt und über eine Glasfritte (G-4) filtriert. Beim langsamen Abkühlen des Filtrates auf -35°C schieden sich große farblose Kristalle ab, die abfiltriert wurden. Nach weiterem Konzentrieren der Mutterlauge und Auskristallisieren ließ sich 15k in einer Gesamtausbeute von 11,6 g (90%) isolieren.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,10 (s, 10H, Cp); -0,37 ppm (s, 6H, CH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 110,2 (d, Cp); 29,9 ppm (q, CH_3)

MS: m/e = 235 (M^+-CH_3), 220 (Cp_2Zr^+)

Synthese der Diarylzirconocene 13a, 13b und 13c

Bei -78°C wurden unter starkem Rühren zu einer Suspension von

ca. 50 mmol 16e in 200 ml Ether zwei Äquivalente der entsprechenden Aryllithium-Ether-Lösung getropft. Durch Entfernen der äußeren Kühlung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einstündigem Nachrühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.Der weiße Rückstand wurde zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Mit 300 ml Toluol wurde aufgerührt und die Suspension über eine Glasfritte (G-4) filtriert. Bei Raumtemperatur wurde das Filtrat an der Ölpumpe auf ca. 50 ml eingeengt und anschließend mit Pentan versetzt, bis kein weiterer feiner weißer Festkörper mehr ausfiel (ca. 150 ml). Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand auf der Glasfritte mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die so erhaltenen Produkte erwiesen sich als NMR-rein. Größere Kristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan erhalten werden.

Diphenylzirconocen (13b)[46,44]:
16 g (54,7 mmol) 16e wurden mit 115 ml einer 0,95 M Lösung von Phenyllithium umgesetzt. Es wurden 15,5 g (75%) an 13b erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,15 (s, 10H, Cp); 6,95 - 7,4 ppm (m, 10H, Ph)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 112,2 (d, Cp); Ph: 182,7 (s, C-1), 135,5 (d, C-2/C-6), 126,4 (d, C-3(C-5), 125,2 ppm (d, C-4)

MS: m/e = 374 (M^+), 297 (M^+-Ph)

Di-p-tolylzirconocen (13a)[44]:
20 g (68,4 mmol) 16e ergaben mit 171 ml einer 0,8 M p-Tolylli-

thium-Ether-Lösung 22,9 g (83%) an 13a.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,03 (s, 10H, Cp); 2,2 (s, 6H, CH_3); 6,9 , 7,15 ppm (AA'BB', 8H, p-Tolyl)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 112 (d, Cp); 21,1 (q, CH_3); p-Tolyl: 178,9 (s, C-1), 135,7 (d, C-2/C-6), 127,2 (d, C-3/C-5), 134,4 ppm (s, C-4)

MS: m/e = 402 (M^+), 311 (M^+-p-Tolyl)

Di-p-anisylzirconocen (13c):

Nach Umsetzung von 12,3 g (42 mmol) 16e mit 93 ml einer 0,9 M p-Anisyllithium-Lösung wurden 14,3 g (78%) 13c isoliert.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,07 (s, 10h, Cp); 3,7 (s, 6H, CH_3); 6,62 , 7,12 ppm (AA'BB', 8H, p-Anisyl)

$C_{24}H_{24}O_2Zr$ ber.: 66,17% C gef.: 65,73% C
5,18% H 5,15% H

MS: m/e = 434 (M^+), 327 (M^+-p-Anisyl)

Synthese von Phenylzirconocenchlorid (13e)

16,5 g (44 mmol) Diphenylzirconocen (13b) wurden in 200 ml Dichlormethan gelöst und bei -78°C unter starkem Rühren langsam mit 2,01 g PCl_3 - gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 - versetzt. Die Reaktion erwies sich nur unterhalb von -25°C als genügend selektiv. Um einen vollständigen Umsatz zum Produkt ohne störende Bildung von Cp_2ZrCl_2 zu erzielen, war ein Nachrühren über 48 Stunden bei -25°C erforderlich. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen. Zur Entfernung des entstandenen Triphenylphosphins wurde der ölige, farblose Rückstand dreimal mit

je 80 ml Pentan eine halbe Stunde kräftig geschüttelt, wobei der Rückstand allmählich feinpulvrig wurde. Die Pentanphase wurde jeweils abdekantiert; sie enthielt neben geringen Mengen an Produkt 13e vorwiegend PPh_3 (^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,0 - 7,5 ppm). Nach Trocknen an der Ölpumpe verblieben 10,6 g (72%) von 13e. Eine weitere Reinigung von geringen Mengen an PPh_3 und 13b bzw. 16e konnte durch Umkristallisieren vorgenommen werden. Dazu wurde das Rohprodukt in wenig Toluol gelöst und dann vorsichtig mit Pentan versetzt, bis an der Eintropfstelle eine Trübung zu beobachten war. Beim langsamen Abkühlen auf -34°C fiel feinkristallines Material aus. Nach Filtration und Trocknen des weißen Rückstandes verblieben noch 7,3 g (50%) von 13e.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,23 (s, 10H, Cp); 7,2 ppm (mb, 5H, Ph)

IR (KBr): ν = 3112, 1438, 1020, 818 cm^{-1} (Cp)[41]; 3052, 1605 cm^{-1}

MS: m/e = 332 (M^+), 255 (M^+-Ph)

Synthese von Phenylzirconocenbromid (13d)

Die Synthese wurde entsprechend der Vorschrift von 13e unter Verwendung von PBr_3 durchgeführt. Ausgehend von 12,8 g (34 mmol) 13b wurden nach dem Umkristallisieren 5,8 g (45%) an reinen 13d erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,30 (s, 10H, Cp); 7,2 ppm (mb, 5H, Ph)

IR (KBr): ν = 3115, 1440, 1016, 818 cm^{-1} (Cp); 3052, 1602 cm^{-1}

MS: m/e = 376/378 (M^+), 299/301 (M^+-Ph)

Darstellung von (Phenylthio)phenylzirconocen (13f)

1,5 g (4 mmol) Diphenylzirconocen (13b) wurden in 15ml Dichlormethan gelöst und bei - 78°C langsam mit einem Äquivalent Thiophenol (0,44 g in 5 ml CH_2Cl_2) versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine halbe Stunde lang nachgerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels an der Ölpumpe wurde mit Pentan aufgerührt, filtriert und der weiße pulvrige Rückstand auf der Glasfritte mit wenig Pentan gewaschen. Im Anschluß an das Trocknen im Vakuum konnten 1,4 g (86%) an getrocknetem 13f isoliert werden.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,03 (s, 10H, Cp); 7,3 ppm (mb, 10H, Ph)

MS: m/e = 406 (M^+)

Darstellung von (Phenoxy)phenylzirconocen (13g)

Zu einer Lösung von 0,5 g (1,3 mmol) Diphenylzirconocen (13b) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C 125 mg Phenol in 3 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde im Vakuum getrocknet. Das ölige, NMR-reine Produkt 13g wurde ohne weitere Aufarbeitung für die Carbonylierung verwendet.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,13 ppm (s, 10H, Cp); um 7,3 ppm (mb, 10H, Ph).

Darstellung von (p-Tolyl)-, (p-Anisyl)- und (Methyl)phenylzirconocen (13h, 13i, 13j)

10 - 20 mmol Phenylzirconocenbromid (13d) wurden in 120 ml Ether

klar gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine äquimolare Menge an Methyl- bzw. Aryllithium-Ether-Lösung wurde langsam zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach einstündigem Nachrühren wurde durch Entfernen der Kühlung auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ether wurde an der Ölpumpe abgezogen und durch 100 ml Toluol ersetzt. Die Suspension wurde kräftig aufgerührt, filtriert und das Filtrat bis auf ca. 30 ml bei Raumtemperatur am Vakuum eingeengt. Durch Zugabe von Pentan und Abkühlen der Lösung auf -34°C ließ sich das entsprechende Produkt als weißes feinkristallines Pulver ausfällen. Nach dem Abfiltrieren wurde auf der Glasfritte mit wenig kaltem Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.
Die Methyl-Verbindung 13h zeigte eine relativ gute Löslichkeit in Pentan. Durch Einengen der vereinigten Filtrate und Abkühlen auf -34°C wurde hier weiteres Produkt gewonnen.

(p-Tolyl)phenylzirconocen (13i):
Ausgehend von 5,7 g (15 mmol) 13d und 18,7 ml einer 0,8 M p-Tolyllithium-Lösung wurden 4,8 g (82%) 13i erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,17 (s, 10H, Cp); 2,27 (s, 3H, CH_3); 7,2 ppm (mb, 9H, Ph, p-Tolyl)

IR (CCl_4): ν = 3100, 1442, 1017, 805 cm^{-1} (Cp); 3050, 2993, 2885, 1600 cm^{-1}

MS: m/e = 388 (M^+), 297 (M^+-p-tolyl), 220 (Cp_2Zr^+)

$C_{23}H_{22}Zr$	ber.:	gef.:
	70,90% C	70,85% C
	5,65% H	5,80% H

(p-Anisyl)phenylzirconocen (13j):

4,3 g (11,4 mmol) des Ausgangsmaterials 13d und 13 ml der 0,9 M Anisyllithium-Lösung führten zu 3,4 g (74%) an isoliertem 13j.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,18 (s, 10H, Cp); 3,77 (s, 3H, CH_3); 7,1 (mb, Ph), 6,73 , 7,28 ppm (AA'BB', p-Anisyl) (p-Anisyl + Phenyl, 9H)

IR (CCl_4): ν = 3120, 1441, 1020 cm^{-1} (Cp); 3055, 3000, 2962, 2915, 2839, 1574 cm^{-1}

MS: m/e = 398 (M^+), 297 (M^+-p-Anisyl)

$C_{23}H_{22}ZrO$ ber.: 68,10% C gef.: 67,21% C
5,42% H 5,12% H

(Methyl)phenylzirconocen (13h):

7,6 g (20 mmol) 13d wurden mit 11,8 ml einer 1,7 M Methyllithium-Lösung zu 5,7 g(91%) 13h umgesetzt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,15 (s, 10H, Cp); 0,11 (s, 3H, CH_3); 7,05 ppm (s, 5H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3110, 1441, 1017, 820 cm^{-1} (Cp); 3052, 2995, 2922, 1590 cm^{-1}

MS: m/e = 297 (M^+-CH_3), 220 (Cp_2Zr^+)

$C_{17}H_{18}Zr$ ber.: 65,12% C gef.: 65,29% C
5,74% H 5,39% H

Synthesen von Zirconocenhydrid-Komplexen

Die Darstellung der Hydride wurde anhand der angegebenen Literaturvorschriften durchgeführt. Zirconocenhydridochlorid (13l) wurde in 80%-iger Ausbeute ausgehend von Zirconocendichlorid und

und Lithiumaluminiumhydrid hergestellt.[95] Die Synthese von (Cyclohexylmethyl)zirconocenhydrid (13m) erfolgte durch Reduktion von (Cyclohexylmethyl)zirconocenchlorid (13n) mit Lithiumtris(tert-butoxy)hydridoaluminat (Ausbeute: 15%).[60] 13n wurde durch "Hydrozirconierung" [97] von Methylencyclohexan [96] gewonnen (Ausbeute: 13 g (93%)).[60]
Zirconocendihydrid wurde durch Reduktion von μ-Oxo-di(zirconocenchlorid) hergestellt (Ausbeute: 4,5 g (42%)).[95]

Darstellung von (η^2-Acetyl)methylzirconocen 15k

2,5 g (9,94 mmol) Dimethylzirconocen (13k) wurden in 40 ml Toluol gelöst. Das Schutzgas wurde durch Evakuieren bis zum Aufschäumen des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgefäß entfernt und über eine angeschlossene kalibrierte Gasbürette durch Kohlenmonoxid ersetzt. Unter starkem Rühren bei 0°C wurde im Verlaufe von 30 Minuten eine Gasaufnahme von 235 ml CO registriert. Durch Einbringen von Pentan in die Lösung wurde ein weißes feines Pulver ausgefällt. Nach der Filtration wurde der Rückstand auf der Glasfritte mit wenig kaltem Pentan nachgewaschen und kurz an der Ölpumpe getrocknet. Eine Ausbeute von 2,47 g (89%) von 15k wurde erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,15 (s, 10H, Cp), 3,43 (s, 3H, OCH_3); 0,62 ppm (s, 3H, $ZrCH_3$)
($CFCl_2H$, -130°C): δ = 5,86 (s, 10H, Cp); 2,97 (s, 3H, OCH_3); 0,0 ppm (s, 3H, $ZrCH_3$)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, -36°C): δ = 106,2 (d, Cp); 12,8 (q, $ZrCH_3$); 35,2 (q, OCH_3); 323,5 ppm (s, CO)

MS: m/e = 235 (M^+-$COCH_3$)

Darstellung der (η^2-Aroyl)arylzirconocen-Komplexe 15a, 15b, 15c

Etwa 50 mmol der entsprechenden Diarylzirconocen-Verbindung (13a, 13b, 13c) wurden in 200 ml Toluol gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach Ersetzen des Schutzgases durch Kohlenmonoxid wurde unter starkem Schütteln innerhalb von 25 Minuten ein Äquivalent CO aufgenommen. Bei Raumtemperatur wurde die rotbraune Lösung zunächst an der Ölpumpe bis auf 50 ml eingeengt und dann mit Pentan (ca. 150 ml) versetzt. Das ausfallende hellgelbe Pulver wurde abfiltriert, auf der Glasfritte dreimal mit je 50 ml Pentan aufgerührt und die Waschlösung jeweils abfiltriert. Im Anschluß an das Trocknen im Vakuum konnten die NMR-reinen, gelb bis ockerfarbenen Komplexe 15a, 15b bzw. 15c isoliert werden. Bei -34°C wurde durch Auskristallisieren aus einer Toluol/Pentan-Lösung ein grobkristallines Material erhalten.

(η^2-p-Toluoyl)p-tolylzirconocen 15a:
25,3 g (62,7 mmol) 13a wurden eingesetzt bei einem registrierten CO-Verbrauch von 1460 ml.
Ausbeute an 15a: 24,6 g (91%)

^{1}H-NMR (Toluol-D_8): δ = 5,48 (s, 10H, Cp); 2,15 (s, 3H, $ZrArCH_3$); 2,43 (s, 3H, $ZrCOArCH_3$); 7,98 , 7,13 (AA'BB', 4H, Zr-p-C_6H_4R); 8,3 , 7,3 ppm (AA'BB', 4H, $ZrCOC_6H_4R$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): (-40°C) δ = 107 (d, Cp); 301 (s, CO); 21,2 (q, Zr-p-$ArCH_3$); 22 (q, $ZrCO$-p-$ArCH_3$); Aromaten:

170,6 (s, ZrC-1); 139,9 (d, ZrC-2/C-6); 130,9 (d, ZrC-3/C-5); 134,1 (s, ZrC-4); 146,3 (s, ZrCOC-1); 129,9 (d, ZrCOC-2/C-6); 127,4 (d, ZrCOC-3/C-5); 132,3 ppm (s, ZrCOC-4)

IR (CH_2Cl_2): ν = 3080, 1440, 1017 cm^{-1} (Cp); 1505 cm^{-1} (C=O); 3025, 2915, 2860, 1600 cm^{-1}

MS: m/e = 430 (M^+), 311 (M^+-CO-p-Tolyl)

(η^2-Benzoyl)phenylzirconocen 15b:

20,8 g (55,4 mmol) 13b ergaben einen CO-Verbrauch von 1280 ml.

Ausbeute an 15b: 19,7 g (88%)

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 5,45 (s, 10H, Cp); um 8,0 , 7,4 ppm (m, 10H, Ph)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 107,0 (d, Cp); 307,6 (s, CO); Aromaten: 196,3 (s, ZrC-1); 139,9 (d, ZrC-2/C-6); 130,7 (d, ZrC-3/C-5); 135,1 (d, ZrC-4); 175,2 (s, ZrCOC-1); 129,2 (d, ZrCOC-2/C-6); 126,3 (d, ZrCOC-3/C-5); 123,3 ppm (d, ZrCOC-4)

IR (CH_2Cl_2): ν = 3080, 1447, 1018, 820 cm^{-1} (Cp); 1511 cm^{-1} (C=O); 3040, 1593 cm^{-1}

MS: m/e = 402 (M^+), 297 (M^+-COPh)

(η^2-p-Anisoyl)p-anisylzirconocen 15c:

Ein Ansatz von 17,7 g (40,6 mmol) 13c verbrauchte 920 ml CO.

Ausbeute an isoliertem 15c: 14,7 g (78%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,62 (s, 10H, Cp); 3,9 (s, 3H, ZrCO-p-Ar-OCH_3); 3,77 ppm (s, 3H, Zr-p-ArOCH_3); 6,83 ,

7,87 (AA'BB', 4H, Zr-p-C_6H_4R); 7,12 ,
8,12 ppm (AA'BB', 4H, ZrCO-p-C_6H_4R)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 301,2 (CO); 107,1 ppm (Cp)

IR ($CDCl_3$): ν = 3095, 1442, 1023, 838 cm^{-1} (Cp); 1495 cm^{-1} (C=O); 3060, 3000, 2940, 2903, 2835 cm^{-1}

MS: m/e = 462 (M^+), 327 (M^+-CO-p-Anisyl)

Synthese von (η^2-Benzoyl)phenylthiozirconocen 15f

1,2 g (2,9 mmol) (Phenylthio)phenylzirconocen (13f) wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. In diese Lösung wurde durch eine Kapillare ein geringer CO-Strom (5ml/min) geleitet. Nach 90 Minuten des Einleitens fand sich im ^{1}H-NMR-Spektrum kein Signal des Eduktes mehr. Die Lösung wurde an der Ölpumpe bis auf 2 ml eingeengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Nach kräftigem Schütteln fiel ein heller pulvriger Niederschlag an, der auf einer kleinen Glasfritte abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,9 g (72%) an 15f

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,70 (s, 10H, Cp); um 8,5 , 7,7 und 7,15 ppm (mb, 10H, Ph)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,08 (d, Cp); 301,3 ppm (s, CO)

IR (KBr): ν = 3100, 1432, 1023, 820 cm^{-1} (Cp); 1512 cm^{-1} (C=O); 3060, 1593 cm^{-1}

Synthese der (η^2-Benzoyl)zirconocenhalogenide 15d und 15e

Die Durchführung der Synthesen verlief anaolg zu der von 15f.

(η^2-Benzoyl)zirconocenbromid 15d:

1,3 g (3,4 mmol) Phenylzirconocenbromid (13d) wurden eingesetzt. Ausbeute an 15d: 1,2 g (85%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,96 (s, 10H, Cp); um 7,2 , 7,7 und 8,1 ppm (mb, 5H, Ph)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 109,1 (Cp); 298 (CO); 136,3 (d, C-4); 133,7 (-40^oC) (s, C-1); 131,5 (d, C-2); 129,5 ppm (d, C-3)

IR (KBr): ν = 3115, 1438, 1016, 817 cm^{-1} (Cp); 1517 cm^{-1} (C=O); 3060, 1595 cm^{-1}

MS: m/e = 405/407 (M^+), 298/300 (M^+-COPh)

(η^2-Benzoyl)zirconocenchlorid 15e:

0,8 g (2,4 mmol) Phenylzirconocenchlorid (13e) wurden carbonyliert. Ausbeute an 15e: 0,61 g (71%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,97 (s, 10H, Cp); um 7,2 , 7,7 und 8,2 ppm (mb, 5H, Ph)

IR (KBr): ν = 3110, 1448, 1016, 815 cm^{-1} (Cp); 1518 cm^{-1} (C=O); 3080, 1598 cm^{-1}

MS: m/e = 360 (M^+), 255 (M^+-COPh)

Darstellung von (η^2-Benzoyl)methylzirconocen 15h

5,6 g (17,9 mmol) 13h wurden in 80 ml Toluol gelöst und wie beschrieben über eine Gasbürette carbonyliert. Nach 20 Minuten starken Schüttelns wurde eine Gasaufnahme von 420 ml registriert. Das Toluol wurde an der Ölpumpe bei Raumtemperatur bis auf einen kleinen Rest abgezogen. Bei Zugabe von 50 ml Pentan fiel ein zunächst öliges Produkt aus, welches beim fortwährenden Schütteln

des Gefäßes zunehmend pulvrig wurde. Über einer Glasfritte wurde filtriert, der farblos Rückstand mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an (η^2-Benzoyl)methylzirconocen 15h betrug 5,0 g (82%). Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 15h in Toluol/Pentan (50:50) wurden größere Kristalle der Substanz erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,67 (s, 10H, Cp); 0,13 (s, 3H, Zr-CH_3); 7,67 und 8,13 ppm (mb, 5H, Ph)

Das Carbonylierungsprodukt von 13h zeigte keine Resonanz um δ = 3 ppm, die auf eine Zr$COCH_3$-Gruppierung zurückzuführen wäre. Aufgrund der Rauschamplitude von 0,2 cm und einer gemessenen Signalhöhe des Cp-Signals von 18 cm wurde die Spezifität der CO-Insertion in die Zr-C(Phenyl)-Bindung mit ca. 97% abgeschätzt. Die hohe Regioselektivität der Reaktion bestätigte sich beim hydrolytischen Abbau des Produktes (s.u.).

IR ($CDCl_3$): δ = 3080, 1018, 810 cm^{-1} (Cp); 1510 cm^{-1} (C=O); 3060, 2920, 2875, 2800, 1597, 1450 cm^{-1}

MS: m/e = 340 (M^+), 235 (M^+-COPh), 220 (Cp_2Zr^+)

Carbonylierung von (p-Tolyl)- und (p-Anisyl)phenylzirconocen (13i, 13j)

Etwa 7 mmol 13i bzw. 13j wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und, wie oben beschrieben, carbonyliert. Die Produkte wurden als farblose feinkristalline Festkörper isoliert.

(p-Tolyl)phenylzirconocen (13i):

Ausgehend von 2,3 g (5,9 mmol) 13i wurden 2,2 g (89%) der Produktmischung aus (η^2-Benzoyl)-p-tolylzirconocen 15i und (η^2-p-Toluoyl)phenylzirconocen 15i' erhalten.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigte Signale bei δ = 7,0 - 8,1 ppm (mb, 9H, Ph, p-Tolyl) und 5,72 ppm (s, 10H, Cp) sowie bei δ = 2,52 ppm (s, ZrCO-p-Ar-CH_3, 15i') und δ = 2,35 ppm (s, Zr-p-Ar-CH_3, 15i). Das Verhältnis der beiden letzteren Signale belief sich auf 60/40, bei einer Gesamtintensität entsprechend drei Protonen (rel.Cp, 10H).

Die Zuordnung zu 15i und 15i' stützt sich auf den Vergleich der Resonanzlagen der Methyl-Gruppen mit 15a, sowie mit Cp_2ZrJ-(CO-p-Tolyl) ((CH_3) = 2,58 ppm) und Cp_2ZrBr(CO-p-Tolyl) ((CH_3)= 2,55 ppm). Zuordnung und Produktverhältnis (15i/15i' 40:60) konnten durch die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung des Hydrolysates der Produktmischung bestätigt werden (s.u.).

(p-Anisyl)phenylzirconocen (13j):

Nach der Carbonylierung von 2,9 g (7,1 mmol) 13j wurden 2,6 g (84%) der Mischung aus (η^2-Benzoyl)-p-anisylzirconocen 15j und (η^2-Anisoyl)phenylzirconocen 15j' gewonnen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigten sich Signale bei δ = 7,0 - 8,2 ppm (mb, 9H, Ph, p-Anisyl), bei 5,58 ppm (s, 10H, Cp) sowie bei δ = 3,81 ppm (s, (ZrCO-p-Ar-OCH_3), 15j') und δ = 3,75 ppm (s, Zr-p-Ar-OCH_3, 15j). Das Verhältnis dieser Signale betrug 80:20, die Gesamtintensität entsprach zwei Protonen (rel. Cp, 10H). Die Zuordnung der Resonanzen der beiden Methyl-Gruppen zu 15j und 15j' basiert auf dem Vergleich mit 15c (ZrCO-p-Ar-OCH_3, δ = 3,9 ppm; Zr-p-Ar-OCH_3,

δ = 3,77 ppm). Die Methyl-Protonen der η^2-p-Aroyl-Liganden zeigten relativ zu denen der p-Aryl-Gruppe eine Verschiebung zu tieferem Feld (s.o.). Das Produktverhältnis (15j/15j' 20:80) und die Zuordnung wurden durch die Zusammensetzung des Hydrolysates gesichert.

Hydrolyse der Carbonylierungsprodukte von 13i und 13j

Etwa 100 mg der Komplex-Mischung 15i/15i' bzw. 15j/15j' wurden in einem kleinen Rollrandglas mit Magnetrührfisch in einem ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 3 ml Ether und 20 µl Wasser wurde das Glas mit einem Septum verschlossen. Anschließend wurde die Mischung eine Stunde lang kräftig gerührt und ohne weitere Aufarbeitung nach dem Absetzen des Niederschlages gaschromatographisch analysiert. Die Hydrolysate wurden auf das Verhältnis Benzol/Toluol bzw. Benzol/Anisol und Benzaldehyd/p-Tolualdehyd bzw. Benzaldehyd/p-Anisaldehyd getrennt untersucht. Der Integrationswert der Probenmischungen Benzol/Anisol und Benzaldehyd/p-Anisaldehyd wurde durch Multiplikation mit einem Eichfaktor F korrigiert. Die Bestimmung von F erfolgte nach der Formel:

$$F = \frac{G_B \cdot M_A \cdot J_A}{G_A \cdot M_B \cdot J_B}$$

mit: G: gravimetrische Einwaage (g) ; M: Molgewicht (g mol^{-1});
J: GC-Integrationswert

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Analysen zusammengefaßt. Die Werte unabhängiger Proben zeigen eine Schwankung um ± 2% (Kohlenwasserstoffe) bzw. ± 3% (Aldehyde). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte.

Tab. 13: Carbonylierung von 13i und 13j bei verschiedenen Temperaturen: Verteilung der Reaktionsprodukte aus der Hydrolyse der erhaltenen Komplexmischungen.

Hydrolyse-produkte	t_R/min [a]	Edukt : T_c/°C [b] :	13i 20	13i -40	13i -78	13j 20	13j -40	13j -78
Ph-H	1,5		62	60	61	74	72	74
C_6H_5-CH_3	2,3		38	40	39	/	/	/
C_6H_5-OCH_3	5,8		/	/	/	26	28	26
Ph-CHO	2		40	38	41	29	30	30
p-Tolyl-CHO	2,6		60	62	59	/	/	/
p-Anisyl-CHO	6,6		/	/	/	71	70	70

a) Kohlenwasserstoffe: DC 200, 80°C; Aldehyde: DEGS, 200°C
b) Carbonylierungstemperatur von 13i bzw. 13j

Hydrolyse des Carbonylierungsproduktes von (Methyl)phenylzirconocen (13h)

In eine Lösung von 100 mg 13h in einem ml $CDCl_3$ wurde durch eine Kapillare ein schwacher CO-Strom geleitet. Nach 50 Minuten war kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden (^{1}H-NMR). Die so erhaltene Lösung wurde wie vorstehend beschrieben hydrolysiert und gaschromatographisch qualitativ untersucht. Unter den beschriebenen Bedingungen wurde Benzaldehyd als Hydrolyseprodukt identifiziert. Benzol trat nicht auf.

Carbonylierungen von Zirconocen(IV)-Komplexen bei tiefen Temperaturen

Carbonylierung von Dimethylzirconocen (13k) bei -135°C

40 ml (0,16 mmol) 13h wurden bei -78°C in etwa 350 µl $CFCl_2H$ in einem NMR-Röhrchen (22·0,5 cm) gelöst, das bereits mit der Spinner-Turbine des ^1H-NMR-Gerätes versehen war. Anschließend wurde die Lösung mit einer Pentan/N_2^l-Kältemischung auf -135°C abgekühlt. In diese Lösung wurde durch eine sehr feine Glaskapillare Kohlenmonoxid eingebracht. Das CO wurde einer Gasbürette entnommen, die als Sperrflüssigkeit Xylol enthielt. Der Gasstrom wurde durch ein Feinregulierventil auf 30 ml/h eingestellt. Zur Vorkühlung und zum Auskondensieren von Xylolspuren wurde das CO direkt vor dem Eintritt in die Glaskapillare durch eine auf -78°C gekühlte 1 m lange Kupferrohrspirale geleitet. Um lokale Erwärmungen zu vermeiden und eine Temperatur der Pentan/N_2^l-Mischung von -135°C aufrecht zu erhalten, war es erforderlich, in 15-minütigem Abstand N_2^l nachzugeben und die Kältemischung umzurühren. Nach sechs Stunden wurde für 30 Minuten unter gleichen Bedingungen Argon eingeleitet, um überschüssiges CO aus der Lösung zu entfernen. Im Anschluß daran wurde das NMR-Röhrchen abgeschmolzen. Für den Transfer in das auf -130°C vorgekühlte NMR-Spektrometer wurde die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren. Diese Maßnahmen ermöglichen eine Darstellung von 14k ohne die Bildung seines thermischen Folgeproduktes (η^2-Acetyl)-methylzirconocen 15k.

^{1}H-NMR ($CFCl_2H$, -130°C): δ = 5,78 (s, 10H, Cp); 2,73 (s, 3H, $ZrCOCH_3$); -0,3 ppm (sb, $\nu_{1/2}$= 7 Hz, 3H, $ZrCH_3$)

Die weiteren beobachteten Signale bei δ = 6,06 ppm (s, 10H, Cp) und -0,39 ppm (s, 6H, $ZrCH_3$) lassen sich auf nicht umgesetztes Ausgangsmaterial (13k) zurückführen. Durch Integration der Cp-Signale wurde der Umsatz von 13k zu 14k mit 33% ermittelt.

Isomerisierung von 14k

Eine Lösung von 14k in $CFCl_2H$ (s.o.) wurde im ^{1}H-NMR-Spektrometer auf -123°C erwärmt. Es konnte die quantitative Bildung eines Thermolyseproduktes beobachtet werden, das durch spektroskopischen Vergleich als (η^2-Acetyl)methylzirconocen 15k identifiziert wurde.

(η^2-Acetyl)methylzirconocen 15k:

^{1}H-NMR ($CFCl_2H$, -130°C): δ = 5,68 (s, 10H, Cp); 2,97 (s, 3H, $ZrCOCH_3$); 0,0 ppm (sb, $\nu_{1/2}$= 6 Hz, 3H, $ZrCH_3$)

Der zeitliche Verlauf der Umlagerung 14k→15k wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch bei -123°C anhand der Cp-Signale (Integration) verfolgt. Als Integrationsstandard diente die Cp-Resonanz von Dimethylzirconocen; die Gesamtintensität der Signale der Cp-Liganden von 14k und 15k blieb während der Messungen - die sich über einen Konzentrationsbereich von 100% - 25% an 14k erstreckten - konstant. Die Reaktion ließ sich durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben. Mit dem Anstieg der Ausgleichsgeraden der Auftragung $\ln c_o/c$ gegen T ($k_{-123°C}$= $9{,}03 \cdot 10^{-5}$ s^{-1})

wurde die Gibbs-Aktivierungsenergie ermittelt ($\Delta G^{\ddagger}_{123^{o}C}$= 11,4 ± 0,2 kcal mol^{-1}).

Carbonylierung der Diarylzirconocene 13a, 13b und 13c bei -78°C

Die Tieftemperaturcarbonylierung von 13a, b und c wurde analog zu der oben beschriebenen Umsetzung von 13k mit CO durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug -78°C (Trockeneis/Aceton). Entsprechend eigneten sich als Lösungsmittel neben $CFCl_2H$ auch $CD_2Cl_2/CDCl_3$ 3:2 und Toluol-D_8. Der CO-Strom wurde auf 60 ml/h eingestellt. Nach zweistündiger Carbonylierung waren die Ausgangsmaterialien vollständig zu den (η^2-Aroyl)arylzirconocen-Komplexen 14a, 14b bzw. 14c umgesetzt.

(η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen 14a:

^{1}H-NMR: Abb. 3

^{13}C-NMR: Abb. 4

IR-Spektrum: Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde eine temperierbare IR-Meßzelle benutzt (Fa. Beckmann). Mit Trockeneis als Kühlmittel wurde eine minimale Temperatur der Meßzelle von -70°C erreicht. Die Lösung von 14a wurde in die vorgekühlte Zelle eingebracht. Der Transfer der Lösung in die Küvette erfolgte durch eine mit einem Trockeneismantel gekühlte 100 µl GC-Spritze.

IR (CH_2Cl_2, -70°C): ν = 3080, 3040, 2980, 2910, 2850, 1600, 1482, 1469, 1440, 1012 cm^{-1}

(η^2-Benzoyl)phenylzirconocen 14b:

^{1}H-NMR (Toluol-D_8, -77°C): δ = 5,40 (s, 10H, Cp); Aromaten:

8,08 (mb, 2H); 7,58 (mb, 3H); 7,0 ppm (mb, 5H)

IR (CH_2Cl_2, -70°C): ν = 3080, 3045, 1592, 1490, 1480, 1445, 1018, 1011 cm^{-1}

(η^2-p-Anisoyl)-p-anisylzirconocen 14c:

^{1}H-NMR ($CD_2Cl_2/CDCl_3$ 3:2, -75°C): δ = 5,82 (s, 10H, Cp); 3,92 (s, 3H, ZrCO-p-$ArCH_3$); 3,78 (s, 3H, Zr-p-$ArCH_3$); 7,92 und 6,87 (AA'BB', 4H, ZrCO-p-C_6H_4R); 7,52 und 6,73 ppm (AA'BB', 4H, Zr-p-C_6H_4R)

Carbonylierung von (Methyl)-, (p-Tolyl)- und (p-Anisyl)phenylzirconocen (13h, 13i, 13j) bei -78°C

Die Carbonylierungen der einzelnen Komplexe wurden im ^{1}H-NMR-Maßstab wie oben beschrieben durchgeführt. Ausgehend von (Methyl)phenylzirconocen 13h wurde ein Produkt 14h erhalten; 13i und 13j führten zu den Komplexmischungen 14i/14i' und 14j/14j'. Die Produktanalyse erfolgte, wie bei den korrespondierenden Verbindungen 15h, 15i/15i' und 15j/15j' dargestellt.

Die Produktmischung 14i/14i' zeigte im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CFCl_2H$, -80°C) Resonanz bei δ = 5,87 ppm (s, 10H, Cp) sowie bei δ = 2,48 ppm (s, ZrCOArCH_3) und 2,30 ppm (s, ZrArCH_3). Das Verhältnis dieser Methyl-Resonanzen lag bei 64:36. Es änderte sich nicht bei der Umlagerung zu 15i/15i'. Die Gesamtintensität dieser beiden Signale entsprach drei Protonen (rel. Cp, 10H).

Das Gemisch 14j/14j' absorbierte im ^{1}H-NMR ($CD_2Cl_2/CDCl_3$ 2:3, -75°C) bei δ = 5,75 ppm (s, 10H, Cp) und im Aromatenbereich um δ = 8,2, 7,2 und 7,0 ppm (mb, 9H). Bei höherem Feld zeigten sich

zwei nicht aufgelöste Signale um δ = 3,8 ppm (3H, $ZrCOArOCH_3$ und $ZrArOCH_3$). Nach der Isomerisierung zu 15j/15j' wurden (bei -40°C) Absorptionen bei δ = 3,85 ppm (s, $ZrCO\text{-}p\text{-}ArOCH_3$) und 3,75 ppm (s, $Zr\text{-}p\text{-}ArOCH_3$) im Verhältnis 76:24 gemessen (Gesamtintensität: 3H rel. Cp, 10H).

Die Ergebnisse der GC-Analyse der Produkte der hydrolysierten Komplexmischungen sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

(η^2-Benzoyl)methylzirconocen 14h:

^{1}H-NMR ($CFCl_2H$, -70°C): δ = 5,76 (s, 10H, Cp); 0,01 ppm (s, 3H, $Zr\text{-}CH_3$)

($CD_2Cl_2/CDCl_3$ 3:2, -70°C): δ = 5,67 (s, 10H, Cp); Aromaten: um 7,5 und 8,0 ppm (mb, 5H)

Die Carbonylierung von 13h bei -135°C führte ebenfalls zur ausschließlichen Bildung von 14h.

Carbonylierung von Phenylzirconocenbromid (13d), Phenylzirconocenchlorid (13e) und (Phenylthio)phenylzirconocen (13f)

Die Durchführung der Umsetzungen erfolgte wie oben dargestellt. Nach einer Carbonylierungszeit von fünf Stunden zeigten die Komplexe 13d, e und f bei -78°C nur einen teilweisen Umsatz zu den (η^2-Benzoyl)zirconocen-Komplexen 14d (40%), 14e (25%) und 14f (10%). Die Resonanz der Cp-Liganden im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CD_2Cl_2/CDCl_3$ 3:2, -75°C) wurde für 14d bei δ = 6,08 ppm, für 14e bei δ = 6,07 ppm und für 14f bei δ = 5,83 ppm gemessen. Die Umlagerung zu den isomeren Komplexen 15d, e und f wurde anhand der Cp-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum verfolgt (Tab. 2). Die Iden-

tität der erhaltenen Umlagerungsprodukte wurde nach vervollständigter Carbonylierung der Mischungen (bei 0°C) durch spektroskopischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material gesichert.

Gibbs-Aktivierungsenergie der Isomerisierung 14 → 15

Die Kinetik der Isomerisierung der (η^2-Aroyl)zirconocen-Verdungen 14a, b, c und 14h wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch - wie oben für die entsprechende Umlagerung von 14k beschrieben - verfolgt. Daten der Messungen sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tab. 14: Thermische Isomerisierung von (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexen

Verbindung	Lösungsmittel	k/s^{-1} a)b)	T/°C	ΔG/kcal mol^{-1}
14a	$CD_2Cl_2/CDCl_3$	$5{,}83 \cdot 10^{-4}$	-59	15,6
14a	Toluol-D_8	$2{,}81 \cdot 10^{-4}$	-61	15,7
14b	$CD_2Cl_2/CDCl_3$	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	-59	15,2
14c	$CD_2Cl_2/CDCl_3$	$2{,}64 \cdot 10^{-4}$	-63	15,6
14h	$CFCl_2H$	$5{,}21 \cdot 10^{-3}$	-53	15,1

a) Die Werte basieren auf Messungen, die einen Konzentrationsbereich von ca. 90% bis 15% an jeweiligem Edukt 14 umfassen

b) ± 5%

Isomerisierung von (η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen 14a in Gegenwart von Diphenylzirconocen 13b

Etwa 50 mg Di-p-tolylzirconocen wurden in 0,4 ml Toluol-D_8 gelöst und bei -78°C - wie oben beschrieben - mit CO zu 14a umgesetzt. Anschließend wurde die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 0,4 ml einer konzentrierten Lösung von Diphenylzirconocen (13b) in Toluol-D_8 überschichtet. Es wurde langsam auf -78°C aufgewärmt und durch Einleiten mit Argon durchmischt. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum der Mischung wurde das Verhältnis 14a/13b mit 1:2 entnommen (Cp-Signale). Beim Erwärmen der Lösung auf ca. -60°C konnte die Abreaktion von 14a beobachtet werden. Zur Produktanalyse wurde die Lösung im NMR-Röhrchen zunächst 20 Minuten bei 0°C belichtet und anschließend für eine Stunde auf 70°C erhitzt. Nach der Thermolyse wurde an der Luft hydrolysiert (Ether/Wasser) und vom entstandenen Niederschlag über eine dünne Kieselgelschicht abfiltriert. Mit wenig Ether wurde nachgewaschen, das Filtrat bis auf ein geringes Volumen konzentriert und im Anschluß gaschromatographisch untersucht. Durch Vergleich mit authentischen Proben wurden als Reaktionsprodukte Biphenyl (SE 30, 200°C, t_R= 5,5 min) und Di-p-tolylketon (Apiezon, 265°C, t_R= 9,5 min) gefunden. Weitere Produkte traten nicht auf.

5.2. Umsetzungen von (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexen mit elektrophilen Reagenzien

Reaktionen des (η^2-Benzoyl)phenylzirconocen 15b

Eine etwa 0,1 M Lösung von 15b in Methylenchlorid wurde auf -78°C abgekühlt. Unter starkem Rühren wurde langsam eine äquimolare Menge der entsprechenden Protonensäure (HX) oder des Halogenides (X_2) als verdünnte Lösung (ca. 0,1 M, in CH_2Cl_2) zugetropft. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 30 Minuten nachgerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum bis auf 1/5 des Volumens abdestilliert. Durch die Zugabe von Pentan fielen einige der Produkte als feine helle Pulver aus (15d, 15p, 15f, 15g), die abfiltriert, auf der Glasfritte mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurden. Die so erhaltenen Komplexe wurden aus Toluol umkristallisiert. Die als zähe, rotbraune Öle ausgefallenen Verbindungen (15l, 15m, 15n, 15o) wurden nach dem Abhebern des Pentans an der Ölpumpe von Lösungsmittelresten befreit. Ein Umfällen aus Toluol/Pentan erbrachte keine Änderung der Konsistenz der Produkte.

(η^2-Benzoyl)zirconocenbromid (15d):
Ausbeute: 5,4 g (86%) (spektroskopische Daten s.o.)

(η^2-Benzoyl)zirconocenjodid (15p):
Ausbeute: 3,2 g (81%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,01 (s, 10H, Cp); Phenyl: 7,68 (mb, 3H); und 8,16 ppm (mb, 2H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 292,9 (CO); 108,5; 136,5; 131,6; 129,7 ppm

MS: m/e = 452 (M^+)

(η^2-Benzoyl)phenylthiozirconocen (15f):

Ausbeute: 6,8 g (91%) (spektroskopische Daten s.o.)

(η^2-Benzoyl)phenoxyzirconocen (15g):

Ausbeute: 3,2 g (85%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,93 (s, 10H, Cp); Aromaten: von 7,65 bis 8,0 ppm (mb, 10H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 308,9 (CO); 108,9 (Cp); 166,7; 164,9; 135,5; 131,2; 130,5; 129,1/128,9 ppm

IR (KBr): ν = 3100, 3055, 3025, 1587, 1490(C=O), 1480, 1435, 1268, 1015, 800 cm^{-1}

(η^2-Benzoyl)zirconocenacetat (15l):

Ausbeute: 1,8 g (72%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,95 (s, 10H, Cp); Phenyl: 8,0 (mb, 2H), 7,7 (mb, 3H) und 2,20 ppm (s, 3H, CH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 305,5 (ZrCO); 109 (Cp); 178 (OCO); 135,7; 134,8; 130,9; 129,1 ppm

IR (KBr): ν = 3088, 3058, 2960, 2920, 1699(C=O), 1552, 1515($Zr\eta^2C$=O), 1445, 1018, 805 cm^{-1}

(η^2-Benzoyl)zirconocentrichloroacetat (15m):

Ausbeute: 1,1 g

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,97 (s, 10H, Cp); Phenyl: 8,1 (mb, 2H) und 7,7 ppm (mb, 3H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 303,0 (CO); 109,4 (Cp); 136,2; 134,6;

131,5; 129,2 ppm

IR (KBr): ν = 3097, 3050, 2960, 1697 (C=O), 1512 (Zr ^{2}C=O), 1445, 1303, 1015, 830, 805 cm^{-1}

(η^2-Benzoyl)zirconocentrifluoroacetat (15n):

Ausbeute: 0,8 g

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,97 (s, 10H, Cp); Phenyl: 8,05 (mb, 2H) und 7,7 ppm (mb, 3H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 302,9 (ZrCO); 109,4 (Cp); 136,3; 134,7; 131,5; 129,4 ppm

IR (KBr): ν = 3115, 3065, 1712 (C=O), 1504 (Zrη^2C=O), 1450, 1194, 820 cm^{-1}

(η^2-Benzoyl)ethylthiozirconocen (15o):

Ausbeute: 0,6 g

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,78 (s, 10H, Cp); 2,89 (q, 2H, CH_2); 1,47 (t, 3H, CH_3); Phenyl: 8,0 (mb, 2H) und 7,65 ppm (mb, 3H)

IR (KBr): ν = 3050, 2980, 2910, 2850, 1510 (C=O), 1445, 1018, 820 cm^{-1}

Umsetzungen von (η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen 15a mit Brom und Jod

2,4 g (5,6 mmol) 15a wurden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -20°C langsam mit einem Äquivalent Brom (445 mg in 10 ml CH_2Cl_2) versetzt. Nach halbstündigem Nachrühren wurde über eine Mikrodestillationsapparatur im Vakuum bis zur Trockne abdestilliert.

Der farblose Destillationsrückstand - (η^2-p-Toluoyl)zirconocenbromid (15r) - wurde aus wenig Toluol umkristallisiert (Ausbeute: 1,5 g (65%)). Im erhaltenen Destillat wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Destillation über eine Füllkörperkolonne und gaschromatographische Trennung (SE 30, 100°C)) p-Bromtoluol durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen. (^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,28 (s, 3H, CH_3); 6.79 und 7,28 ppm (AA'BB', 4H, p-C_6H_4R)).

(η^2-p-Toluoyl)zirconocenbromid (15r):

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,98 (s, 10H, Cp); 2,55 (s, 3H, CH_3); 7,53 und 8,06 ppm (AA'BB', 4H, p-C_6H_4R)

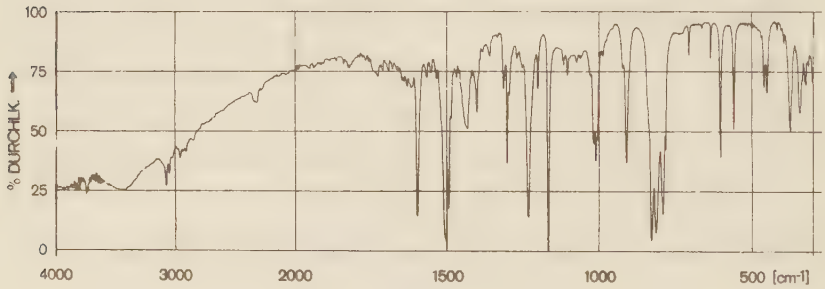


Abb. 8: IR-Spektrum von 15r (KBr)

MS: m/e = 417/419 (M^+), 298/300 (M^+-p-Toluoyl)

Unter analogen Reaktionsbedingungen wie oben führte die Umsetzung von 15r mit einem Äquivalent Brom zu Dibromzirconocen [64] (^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,50 ppm (s, Cp); MS: m/e = 380 (M^+)) und p-Toluoylbromid (^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,24 (s, 3H, CH_3); 7,30 und 7,95 ppm (AA'BB', 4H, p-C_6H_4R)). Durch analoge Umsetzungen im

^{1}H-NMR-Maßstab wurde ein quantitativer Reaktionsverlauf beider Bromolysestufen ausgehend von 15a gesichert.

(η^2-p-Toluoyl)zirconocenjodid (15s):

Die Synthese wurde analog zu der von 15r durchgeführt.

Ausbeute: 9,5 g (90%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,02 (s, 10H, Cp); 2,55 (s, 3H, CH_3); 7,52 und 8,08 ppm (AA'BB', 4H, p-C_6H_4R)

IR (KBr): ν = 3060, 2940, 1600, 1510 (C=O), 1435, 1235, 1015, 815 cm^{-1}

MS: m/e = 468 (M^+), 348 (M^+-p-Toluoyl)

Umsetzungen von (η^2-Aroyl)zirconocen-Verbindungen 14

Die Reaktionen der thermisch labilen Komplexe 14a, b, c bzw. 14h mit elektrophilen Agenzien wurden im ^{1}H-NMR-Maßstab durchgeführt. Die Verbindungen wurden wie beschrieben bei -78°C aus 13a, b, c bzw. 13h und CO generiert. Als Lösungsmittel dienten $CDCl_3/CD_2Cl_2$ 2:3, $CFCl_2H$ oder Toluol-D_8. Nach der Carbonylierung wurde die jeweilige Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit einer verdünnten Lösung (ca. 0,1 M) des entsprechenden elektrophilen Agens überschichtet. Die Zugabe erfolgte mittels einer GC-Spritze. Die äquimolare Dosierung wurde durch eine ^{1}H-NMR-spektroskopische Kontrolle des Umsatzes nach Einbringen eines definierten geringen Volumens der Agens-Lösung ermöglicht. Nach der Zugabe wurde jeweils auf -100°C bis -90°C erwärmt, die Lösung durch Einleiten von Argon durchmischt

und im vorgekühlten ^{1}H-NMR-Spektrometer vermessen. Die Daten der Umsetzungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch spektroskopischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material.
In völlig analoger Weise haben wir die Umsetzungen der (η^2-Aroyl)zirconocen-Komplexe 15a, b, c bzw. 15h mit elektrophilen Verbindungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt (Tab. 6).

5.3. Thermolyse von (η^2-Acyl)zirconocen-Komplexen

Thermolyse von (η^2-Acetyl)methylzirconocen (15k)

7,3 g (26,2 mmol) 15k wurden in 50 ml Benzol gelöst und in einem Glaseinsatz in einen Autoklaven gebracht. Während drei Tagen wurde unter einem CO-Druck von 140 bar bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Umsetzung wurde die entstandene Suspension filtriert und das Filtrat bis auf einen geringen Lösungsmittelrest an der Ölpumpe konzentriert. Durch Zugabe von 50 ml Pentan konnte ein ockerfarbener Niederschlag ausgefällt werden, der abfiltriert und mit Pentan (3x30 ml) gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde eine Ausbeute von 3,2 g (40%) des NMR-reinen En-diolatozirconocen-Komplexes 38 ausgewogen. Für die spektroskopische Charakterisierung wurde ein Teil der Ausbeute aus wenig Toluol/Pentan umkristallisiert.

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 5,97 (s, 10H, Cp); 1,87 ppm (s, 6H, CH_3)

IR (KBr): ν = 3080, 1435, 1018, 815 cm^{-1}(Cp); 2920, 2880, 2835, 1510 cm^{-1}

MS: m/e = 306 (M^+), 220 (Cp_2Zr^+)

Hydrolyse von 38:

1,5 g (4,9 mmol) 38 wurden in 10 ml Methylenchlorid mit 2 ml verdünnter HCl und einer Spatelspitze Kieselgel eine Stunde lang kräftig gerührt. Anschließend wurde über eine kurze Kieselgelsäule abfiltriert und mit CH_2Cl_2 nachgewaschen. Vom Filtrat wurden die flüssigen Bestandteile im Vakuum bis zur Trockne kondensiert. Der verbleibende feste Rückstand wurde aus wenig heißem Chloroform umkristallisiert und durch spektroskopischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material als Zirconocendichlorid (16e) identifiziert (Ausbeute: 0,4 g (28%)). Das erhaltene, intensiv nach Butter riechende Destillat wurde über eine Füllkörperkolonne bis auf ein geringes Volumen konzentriert. Durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe wurde Acetoin im Destillationsrückstand nachgewiesen. Die Ausbeute an Acetoin wurde in einem unabhängigen Versuch ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Hierzu wurden die Signale des Edukts 38 gegen Benzol als inneren Standard integriert. Anschließend wurde hydrolysiert und im abgeschlossenen System überkondensiert. Aus dem Verhältnis entsprechender Signalintensitäten wurde eine 90%-ige Ausbeute an Acetoin ermittelt.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3,72 (q, 1H, C<u>H</u>-CH_3); 2,9 (s, 1H, OH); 2,03 (s, 3H, O=C-CH_3); 1,38 ppm (d, 3H, CH-CH_3)

Thermolyse von (η^2-Aroyl)arylzirconocen-Komplexen 15

Etwa 20 mmol der entsprechenden Verbindung 15 wurden im verschlossenen Schlenk-Gefäß in 150 ml Toluol (oder Benzol) gelöst und für eine Stunde auf 70°C erhitzt. Während dieser Thermolyse war meist die Bildung eines feinen rotbraunen Niederschlages zu beobachten. In wenigen Fällen wurde eine klare Reaktionslösung erhalten, aus der beim Anreiben mit einem Glasstab das Reaktionsprodukt ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf der Glasfritte (G-4) mit Pentan gewaschen (4x50 ml). Nach dem Trocknen im Vakuum verblieb ein intensiv zitronengelbes Pulver von (η^2-Diarylketon)zirconocen (39). Der so isolierte Komplex zeigte in üblichen geeigneten Lösungsmitteln keine ausreichende Löslichkeit zur spektroskopischen Charakterisierung. Die Aufnahme der Spektren von 39 wurde anhand übersättigter Lösungen (s.o.) vorgenommen, die jeweils vor der Messung durch die Thermolyse von 15 in der Meßzelle hergestellt wurden.

(η^2-Di-p-tolylketon)zirconocen (39a):
Eingesetzt wurden 8,4 g (19,5 mmol) 15a; die isolierte Ausbeute betrug 7,8 g (93%) an 39a.

^{1}H-NMR: Abb. 6

^{13}C-NMR: Abb. 7; a) zur Verkürzung der Relaxationszeiten wurde 1 mg (ca. 1%) Tris(acetylacetonato)chrom(III) zugesetzt

IR (Toluol-D_8): Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde eine Lösung von 15a in einer temperierbaren IR-Zelle (Fa. Beckmann) thermolysiert.

ν = 3080, 1443, 1019, 820 cm^{-1} (Cp); 3020, 2980, 2920, 2860, 1500, 1017 cm^{-1}

(η^2-Benzophenon)zirconocen (39b):

In einem typischen Ansatz wurden 9,7 g (24 mmol) 15b thermolysiert und 8,8 g (91%) von 39b gewonnen.

^{1}H-NMR (Toluol-D_8): δ = 5,77 (s, 10H, Cp); 7,3 ppm (mb, 10H, Ph)

^{13}C-NMR (C_6D_6): δ = 112,1 (d, Cp); Aromaten: 153,1 (s, C-1); 127,4 (d); 126,6 (d); 124 ppm (d, C-4). Das "Carbonyl"-Kohlenstoffatom konnte nicht beobachtet werden.

IR (Toluol-D_8): ν = 3080, 1440, 1018, 820 cm^{-1} (Cp); 3040, 1595, 1490 cm^{-1}

Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung 15 → 39:

Etwa 20 mg (η^2-Aroyl)arylzirconocen wurden in 0,5 ml Toluol-D_8 gelöst und im ^{1}H-NMR-Spektrometer bei 65°C thermolysiert. Die Kinetik der Reaktion wurde anhand der Cp-Signale (Integration) verfolgt. Als Integrationsstandard diente p-Dioxan. Die Summe der Cp-Signale von Edukt (15) und Produkt (39) blieb während der Messung konstant. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf ließ sich durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben.

Tab. 15: Geschwindigkeit der Thermolysereaktion 15 → 39

Edukt [a]	T/°C	k/s^{-1} [b]	$\Delta G^{\ddagger}$/kcal mol^{-1}
15a	65	$4{,}57 \cdot 10^{-4}$	25,1
15b	65	$4{,}73 \cdot 10^{-4}$	25,0
15i/15i' [c]	65	$4{,}82 \cdot 10^{-4}$	25,0

a) Verfolgt wurde ein Konzentrationsbereich von ca. 90% bis 15%. b) ± 5% c) Gemisch (15i/15i' 1:1,6) erhalten durch die Carbonylierung von 13i.

Thermolyse der Mischungen von 15a/15b bzw. 15i/15i':
Je ca. 100 mg der (η^2-Aroyl)arylzirconocen-Komplexe 15a und 15b wurden eingewogen, in 1 ml Benzol gelöst und diese Lösungen miteinander vermischt.
Eine Mischung der Verbindungen 15i und 15i' (1:1,6) wurde durch Carbonylierung von 150 mg (Phenyl)-p-tolylzirconocen in 1,5 ml Benzol dargestellt. Beide Gemische wurden anschließend für eine Stunde auf 80°C erhitzt. Nach dieser Thermolyse wurde an der Luft hydrolysiert (s.u.) und die erhaltenen Hydrolysat-Lösungen wurden gaschromatographisch untersucht (DC 200, 200°C). Als Produkte wurden ausgehend von der Mischung 15a/15b Benzophenon (t_R= 3,8 min) und Di-p-tolylketon (t_R= 9,5 min) durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben identifiziert. Das Verhältnis der Ketone lag bei 1:1. Weitere Produkte traten nicht auf. Im Hydrolysat der Thermolyse von 15i/15i' wurde neben 4-Methylbenzophenon (t_R= 7,6 min) kein weiteres Hydrolyseprodukt gefunden.

Bestimmung der Molmasse von (η^2-Di-p-tolylketon)zirconocen (39a)

Etwa 1 mmol 15a wurde in 25 ± 0,025 ml Benzol in einem 50 ml Schlenk-Gefäß gelöst und langsam unter kräftigem Rühren abgekühlt. Die Temperaturänderung mit der Zeit wurde mit einem Beckmann-Thermometer mit einer Auflösung von ca. 0,003°C ver-

folgt. Mit Beginn der Kristallisation wurde für 5-10 Minuten eine konstante Temperatur registriert, die zur Auswertung herangezogen wurde. Vor und nach jeder Messung wurde unter gleichen Bedingungen der Schmelzpunkt für reines Benzol ermittelt. Nach der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung von 15a wurde für zwei Stunden bei 70°C thermolysiert und anschließend zu verschiedenen Zeiten erneut die relative Schmelztemperatur bestimmt. Die einzelnen Werte sowie die errechneten Molmassen sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Zur Berechnung der Molmasse M wurde die folgende Formel benutzt:

$$M = \frac{K \cdot S \cdot 1000}{L} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

mit K: Lösungsmittelkonstante (für Benzol 5,10); S: gelöste Substanz (g); L: Masse des Lösungsmittels (ϱ(Benzol) = 0,879 g ml^{-1}); ΔT: Gefrierpunktserniedrigung

Tab. 16: Bestimmung der Molmasse [a] von 15a bzw. 39a

Einwaage an 15a /g	vor d. Thermolyse ΔT	M	Std.	nach d. Thermolyse (39a) ΔT	M
0,4071	0,22	429	0	0,21	450
0,4489	0,245	425	0	0,215	485
			4	0,135	772
			16	0,133	783
0,3532	0,19	431	0	0,17	482
			3	0,105	781
			18	0,10	819

a) ± 5%

5.4. Reaktionen der (η^2-Diarylketon)zirconocen-Komplexe

Hydrolse von 39a bzw. 39b

5,6 g (13 mmol) (η^2-Di-p-tolylketon)zirconocen 39a wurden in 200 ml Ether aufgeschlämmt und unter kräftigem Rühren mit 5 ml 10%-iger HCl und einem Spatel Kieselgel versetzt. Nach zwei Stunden wurde vom weißen Niederschlag abfiltriert und zweimal mit je 50 ml Ether nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Na_2CO_3-Lösung und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration wurde am Rotationsverdampfer eingedampft, wobei eine ölige, kristallhaltige Masse zurückblieb. Dieser Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel 60, 0,2-0,5 min, Säule: 40x2,5 cm). Mit Hexan/Ether 9+1 wurde als erste Fraktion Di-p-tolylcarbinol eluiert (Ausbeute: 2,4g (87%); ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,17 (s, 6H CH_3); 3,83 (s, 1H, OH); 5,45 (s, 1H, CH); 6,85 - 7,3 ppm (m, 8H, p-C_6H_4R); IR (CCl_4): ν(OH)= 3530 cm^{-1}). Als weiteres Produkt ließ sich mit Hexan/Ether 6+4 Zirconocendichlorid (16e) eluieren (Ausbeute: 1,2 g (32%)).

Die Gegenwart von Luftsauerstoff bei der Hydrolyse von 39a führte stets zu Gemischen von Di-p-tolylketon und Di-p-tolylcarbinol.

Bei der analogen Hydrolyse mit (η^2-Benzophenon)zirconocen 39b als Ausgangsmaterial wurden entsprechend Benzhydrol (Ausbeute: 1,7 g (76%)) und 16e (Ausbeute: 1,3 g (36%)) isoliert.

Umsetzung von 39a mit Sauerstoff

0,53 g (1,2 mmol) (η^2-p-Toluoyl)-p-tolylzirconocen (15a) wurden in 5 ml Toluol eine Stunde bei 70°C thermolysiert. In die erhaltene klare Lösung von 39a wurde unter Rühren Sauerstoff eingeleitet, worauf sich spontan ein Niederschlag bildete. Nach 15 Minuten wurde an der Luft durch eine kurze Kieselgelsäule (10 cm) filtriert und mit Hexan/Ether 8+2 nachgewaschen. Vom Filtrat wurden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der verbleibende Rest wurde aus wenig CCl_4 umkristallisiert und spektroskopisch als Di-p-tolylketon identifiziert (Ausbeute: 160 mg (62%); ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,42 (s, 6H, CH_3); 7,60 und 7,17 ppm (AA'BB', 8H, p-C_6H_4R); IR (CCl_4): $\nu_{(C=O)}$ = 1665 cm^{-1}).

Umsetzung von (η^2-Di-p-tolylketon)zirconocen (39a) mit Toluol

In 100 ml Toluol wurden 7,1 g (16,5 mmol) 39a aufgeschlämmt und unter Rückfluß vier Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die nur leicht getrübte Lösung durch eine Glasfritte filtriert. Vom dunkel rotbraunen Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum das Toluol abgezogen und durch 130 ml Pentan ersetzt. Die entstandene Suspension wurde filtriert. Das klare, hellgelbe Pentanfiltrat wurde im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation des Produktes (42a) konzentriert. Nach weiterem Auskristallisieren bei -78°C wurde vom Lösungsmittel abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute an 42a: 5,0 g (58%)

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 5,57 (s, 10H, Cp); 2,0 (s, 3H, $ZrArCH_3$);

1,83 (s, 6H, $ZrOArCH_3$); 5,8 (s, 1H, Ar_2CH); 6,77 bis 7,05 ppm (mb, 12H, C_6H_4R)

Hydrolyse von 42a:

1,1 g (2,1 mmol) 42a wurden in 50 ml Ether gelöst und mit 5 ml 3%-iger HCl und einer Spatelspitze Kieselgel eine Stunde lang kräftig gerührt. Der weiße Niederschlag wurde über eine Kieselgelsäule (10 cm) abfiltriert. Nach dem Nachwaschen mit 30 ml Ether wurde vom klaren Filtrat bis auf ein Volumen von ca. 10 ml über eine Füllkörperkolonne langsam Ether abdestilliert. Im Destillationsrückstand wurde gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten Toluol qualitativ nachgewiesen (DC 200, 80°C, t_R= 2,5 min). Nach Abdestillieren des restlichen Ethers konnten im ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes Signale von Toluol, Zirconocendichlorid (16e) sowie Di-p-tolylcarbinol zugeordnet werden. Durch säulenchromatographische Trennung (vgl. Hydrolyse von 39a) wurden 0,32 g (73%) Di-p-tolylcarbinol und 0,19 g (31%) 16e isoliert.

Umsetzung von 42a mit Brom:

2,8 g (5,4 mmol) 42a wurden in 25 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren bei -78°C langsam mit 1,7 g Brom in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur Trockne im Vakuum überkondensiert.

Im Kondensationsrückstand wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch Zirconocendibromid und, nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung (s.o.), Di-p-tolylketon identifiziert.

Vom Kondensat wurden zunächst etwa 30 ml Methylenchlorid über

eine 30 cm lange Füllkörperkolonne sehr langsam abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wurde gaschromatographisch abgetrennt (DC 200, 100°C). Es wurde eine Produktfraktion gesammelt, deren ^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4) zwei knapp aufgelöste Signale bei δ = 2,32 und 2,27 ppm sowie eine komplexe Signalgruppe von 6,9 bis 7,3 ppm zeigte. Das Intensitätsverhältnis lag bei 3:4. Durch Vergleich dieses Spektrums mit dem authentischer Proben wurde auf ein Gemisch von meta- und para-Bromtoluol geschlossen. Durch gaschromatographische Analyse konnte das Verhältnis para/meta-Bromtoluol mit 1:1 bestimmt werden. GC-Bedingungen: 50 m Kapillarsäule 2,4-Xylylphosphat, 80°C, 1 ml He/min.
p-Bromtoluol: t_R= 1824 s ; m-Bromtoluol: t_R= 1882 s

Umsetzungen von (η^2-Di-p-tolylketon)zirconocen (39a) mit Olefinen und Alkinen

Reaktionen von 39a mit Ethylen

5,4 g (12,5 mmol) (η^2-Di-p-tolylketon)zirconoen (39a) wurden in 100 ml Benzol in einem Glaseinsatz suspendiert. Unter einem Ethylen-Druck von 50 bar wurde im Autoklaven unter starkem Rühren fünf Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde der Autoklav auf Raumtemperatur und Normaldruck gebracht. Im Glaseinsatz befand sich ein braun-gelber Niederschlag, der auf einer Glasfritte isoliert und mit Pentan (3x50 ml) gewaschen wurde. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe wurden 5,4 g (94%) des Metallacyclus 43a ausgewogen. Die Verbindung zeigte in üblichen Solvenzien keine ausreichende Löslichkeit zur spektroskopischen Charakterisierung.

Hydrolyse von 43a:

4,8 g (10,5 mmol) 43a wurden in 200 ml THF suspendiert und mit 15 ml 5%-iger HCl und einem Spatel Kieselgel eine Stunde intensiv gerührt. Vom entstandenen weißen Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis auf ca. 20 ml eingeengt, mit 100 ml Ether aufgenommen und mit Wasser (2x25 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene ölige farblose Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Säule: 30x2,5 cm). Mit Hexan/Ether 9+1 wurden 2,2 g (88%) 1,1-Di-p-tolylpropan-1-ol (44a) eluiert. Aus der zweiten aufgefangenen Fraktion (Hexan/Ether 6+4) wurden 760 mg (25%) 16e gewonnen.

44a: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,72 (t, 7Hz, 3H, CH_3); 2,05 (q, 7Hz, teilw. verdeckt, CH_2); 2,15 (s, p-$ArCH_3$); 2,38 (s, 1H, OH); 6,86 und 7,15 ppm (AA'BB', 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3615, 3480 (OH), 3090, 3022, 2920, 2860, 1610, 1260 (OH), 1100 (C-OH) cm^{-1}

Dehydratisierung von 44a zum 1,1-Di-p-tolylpropen (45a):

0,15 g (0,6 mmol) 44a wurden in 2 ml CCl_4 mit einem kleinen Kristall Jod für fünf Minuten unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die erhaltenen Lösung säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Säule: 20x1 cm) aufgearbeitet. Mit Hexan als Laufmittel wurden 0,13 g (94%) von 45a eluiert.

45a: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,73 (d, 7Hz, 1H, CH); 2,26 und 2,33 (s, s, je 3H, p-$ArCH_3$); 6,05 (q, 7Hz, 1H, CH); 6,99 und 7,03 ppm (s, s, 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3050, 3022, 2922, 2860, 1610, 1511, 840 cm^{-1}

MS: m/e = 222 (M^+)

Umsetzung von 39a mit Propen

5,0 g (11,6 mmol) 39a wurden in 100 ml Benzol suspendiert und im Autoklaven zwei Stunden unter einem Propendruck von 2 bar auf 70°C erhitzt. Nach der Reaktion wurde eine klare,rotbraune Lösung erhalten. Im Vakuum wurde das Benzol abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig Toluol aufgenommen und bis zum Einsetzen einer leichten Trübung vorsichtig mit Pentan versetzt. Beim langsamen Abkühlen auf -34°C bildete sich ein feines Kristallpulver, das abfiltriert und mit wenig kaltem Pentan gewaschen wurde. Die Ausbeute an 43b betrug nach Aufarbeiten der Mutterlauge insgesamt 4,9 g (89%).

43b: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 1,29 (d, 7Hz, 3H, CH_3); 2,18 (s, 6H, p-ArCH_3); 2,7 (m, ABX, H_X, 1H, CH); 2,8 bis 3,7 (ABX, H_A, H_B, 2H); 5,66 und 5,83 (s, s, je 5H, Cp); 6,88 bis 7,62 ppm (überlappende AA'BB', 8H, p-C_6H_4R)

IR ($CDCl_3$): ν = 3100, 2980, 2910, 2860, 1600, 1540, 1255, 1018 cm^{-1}

MS: m/e = 474 (M^+)

Hydrolyse von 43b:

3 g (6,3 mmol) 43b wurden wie oben beschrieben hydrolysiert und aufgearbeitet. Es wurden 1,4 g (87%) des Carbinols 44b isoliert. Die Dehydratisierung von 0,5 g (2 mmol) 44b (s.o.) erbrachte 0,41 g (88%) an Olefin 45b.

44b: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,93 (t, 3H, CH_3); 1,2 (m, 2H, CH_2-CH_3);

2,0 (t, 2H, $C\underline{H}_2$-CH_2); 2,28 (s, 6H, p-$ArCH_3$); 6,9 und 7,17 ppm (AA'BB', 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3600, 3470, 3020, 2955, 2920, 2860, 1605, 1508, 1260, 1120 cm^{-1}

45b: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,02 (t, 3H, CH_3); 2,01 (quint., 2H, CH_2); 2,28 und 2,35 (s, s, 6H, p-$ArCH_3$); 5,95 (t, 1H, CH); 7,0 und 7,05 ppm (s, s, 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3040, 3022, 2980, 2915, 2865, 1605, 1190 cm^{-1}

Reaktionen von 39a mit Buten-1

3,6 g (8,3 mmol) 39a in 80 ml Benzol wurden im Schlenk-Gefäß in Gegenwart eines Überschusses von Buten-1 thermolysiert und anschließend aufgearbeitet und charakterisiert wie oben dargestellt.

Ausbeute an 43c: 3,4 g (83%)

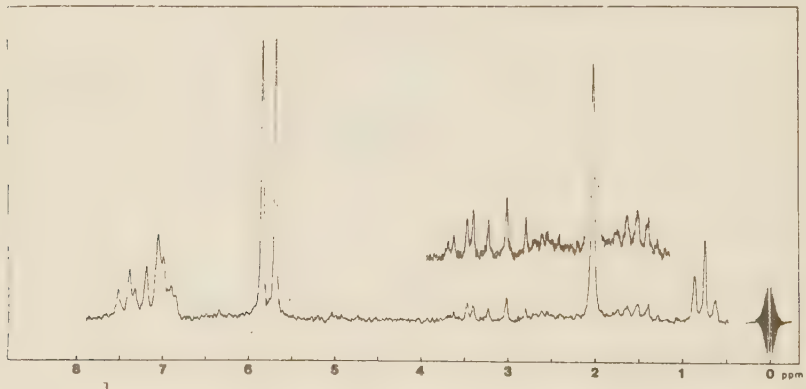


Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von 43c (60 MHz, C_6D_6, rel. TMS)

44c: Ausbeute: 0,7 g (71%)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,85 (t, 3H, CH_3); um 1,15 (mb, 4H, $C\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_3$); 2,08 (mb, $OCC\underline{H}_2$) und 2,28 (s, p-$ArCH_3$) (8H); 2,6 (s, 1H, OH); 6,93 und 7,10 ppm (AA'BB', 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3610, 3460, 3020, 2950, 2865, 1605, 1500, 1180 cm^{-1}

45c: Ausbeute: 0,5 g (76%)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,9 (t, 3H, CH_3); um 1,5 (m, 2H, $C\underline{H}_2CH_3$); 2,1 (q, 2H, $C\underline{H}_2C_2H_5$); 2,29 und 2,35 (s, s, 6H, p-$ArCH_3$); 5,97 (t, 1H, CH); 7,0 und 7,08 ppm (s, s, 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3080, 3024, 2960, 2822, 2872, 1605, 1510, 1110 cm^{-1}

Umsetzung von 39a mit Hexen-1

Äquimolare Mengen an 39a und Hexen-1 wurden eingesetzt. Synthese und Charakterisierung verliefen analog zur Reaktion mit Buten-1.

43d: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0,7 - 1,5 (b, 9H, C_4H_9); 2,02 (s, 6H p-$ArCH_3$); um 2,6 (m, ABX, H_X, 1H, ZrCH); 2,75 bis 3,8 (m, ABX, H_AH_B, 2H, CH_2CAr_2); 5,65 und 5,83 (s, s, je 5H, Cp); 6,75 - 7,58 (überlappende AA'BB', 8H p-C_6H_4R)

44d: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = um 0,88 (mb, CH_3); um 1,25 (b, $(CH_2)_4$) (11H): 2,1 (t, teilw. verdeckt, CAr_2CH_2) 2,30 (s, p-$ArCH_3$) (8H); 6,7 bis 7,33 ppm (m, 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3600, 3440, 3020, 2955, 2922, 2850, 1605, 1500, 1270, 970 cm^{-1}

45d: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = um 0,9 und 1,35 (b, 9H, C_4H_9); 2,2 (b, teilw. verdeckt, CAr_2CH_2), 2,3 und 2,4 (s, s, p-$ArCH_3$) (8H); 5,97 (t, 1H, CH); 7,01 und 7,09 ppm (s, s, p-C_6H_4R, 8H)

IR (CCl_4): ν = 3050, 3020, 2980, 2920, 2855, 1505, 1190 cm^{-1}

Umsetzung von 39a mit Hexin-1

Die Darstellung und Charakterisierung erfolgte, wie oben für analoge Umsetzungen mit Olefinen beschrieben.

Ausbeute an 43e: 2,7 g (85%)

43e: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0,88 (tb, 3H, CH_3); um 1,4 (mb, 4H, CH_2CH_2); 2,0 (s, an der Grundlinie b, 8H, p-$ArCH_3$ und $ZrCCH_2$); 5,34 (s, 1H, CAr_2CH); 5,78 (s, 10H, Cp); 6,90 und 7,37 ppm (AA'BB', 8H, p-C_6H_4)

44e: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = um 0,9 und 1,38 (mb, 7H, n-C_3H_7); 2,28 (s, an der Grundlinie b, 8H, p-$ArCH_3$ und =C-CH_2); 2,39 (s, 1H, OH); 5,6 - 6,2 (m, 2H, HC=CH); 7,1 ppm (b, 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3600, 3440, 3020, 2955, 2922, 2850, 1605, 1500, 1270, 1005, 970 cm^{-1}

45e: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,9 (t, 3H, CH_3); 1,46 (m, 2H, $C\underline{H}_2CH_3$); 2,05 (q, teilw. verdeckt, 2H, $C\underline{H}_2C_2H_5$); 2,28 und 2,37 (s, s, 6H, p-$ArCH_3$); 5,7 - 6,7 (m, 3H, olefin. H); 7,0 und 7,05 ppm (s, s, an der Grundlinie b, 8H, p-C_6H_4)

IR (CCl_4): ν = 3020, 2950, 2920, 2865, 1650, 1605, 1505, 970 cm^{-1}

Umsetzung von 39a mit Hexin-3

Die Synthese von 43f erfolgte analog zu den zuvor beschriebenen Synthesen. Ausbeute: 3,5 g (70%)

43f: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0,32 (t, 3H, CH_3); 0,93 (t, 3H, CH_3); 1,63 - 2,1 (zwei überlappende q, $C\underline{H}_2CH_3$) 2,0 (s, p-$ArCH_3$) (10H); 5,81 (s, 10H, Cp); 6,87 und 7,30 ppm (AA'BB', 8H, p-C_6H_4R)

44f: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.83 und 0,97 (zwei überlappende t, 6H, CH_3); 2,05 (q, Linien verbreitert, CH_2) 2,26 (s, p-$ArCH_3$) (10H); 2,4 (s, 1H, OH); 5,03 (t, 1H, CH); 7,0 und 7,17 ppm (AA'BB', 8H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3600, 3340, 3020, 2960, 2920, 2870, 1605, 1505, 1260, 1020 cm^{-1}

Relative Geschwindigkeit der Reaktion von 39a gegenüber Hexen-1/Hexin-1/Hexin-3

Je 50 mg (0,1 mmol) 15a wurden in einer Glasampulle in 0,5 ml Toluol-D_8 gelöst. Nach Zugabe eines Gemisches von Hexen-1/Hexin-1 (Molverhältnis 20:1; 100-facher Überschuß) bzw. Hexen-1/Hexin-3 (Molverhältnis 2:1, 100-facher Überschuß) wurde für eine Stunde bei 70°C thermolysiert. Anschließend wurden die Mischungen im Vakuum bis zur Trockne eingedampft und die erhaltenen Rückstände wurden in Toluol-D_8 aufgenommen. Die Produktverhältnisse 43d/43e bzw. 43d/43f wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch durch

Integration der Cp-Signale bestimmt. Die relative Reaktionsgeschwindigkeit von 39a gegenüber Hexen-1/Hexin-3/Hexin-1 wurde zu 1:5:50 ermittelt.

Reaktion von 39a mit Fumar- und Maleinsäuredimethylester

6,6 g (15,3 mmol) 39a wurden in 100 ml Benzol gegeben und in Gegenwart von 2,2 g Fumarat bei 70°C thermolysiert, bis eine klare Lösung vorlag (ca. 3 Stunden). Anschließend wurde das Benzol im Vakuum abgezogen und der verbleibende rotgelbe, ölige Rückstand mit Pentan extrahiert (4x je 100 ml). Die erhaltene Lösung wurde an der Ölpumpe bis zum Beginn der Kristallisation konzentriert. Es wurde abfiltriert und in Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat wurde weiteres Produkt gewonnen. Insgesamt wurde eine Ausbeute von 8,0 g (91%) an Produkt 43g isoliert.

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 2,13 (s, verbreitert, 6H, p-ArCH_3); 3,13 und 3,30 (s, s, je 3H, CO_2CH_3); 3,70 und 4,30 (AB, J_{AB}= 8,5Hz, 2H, Zr-CH-CH); 5,95 und 6,07 (s, s, je 5H, Cp); 6,95 und 7,48 (AA'BB', 4H, p-C_6H_4R); 7,09 und 7,75 ppm (AA'BB', 4H, p-C_6H_4R)

IR (C_6H_6): ν = 2970, 2920, 2870, 1740, 1620, 1510, 1210, 1170 cm^{-1}

Aus der analogen Umsetzung von 39a mit Maleinsäuredimethylester wurden 7 g (83%) einer Produktmischung isoliert. ^{1}H-NMR-spektroskopisch wurde der Anteil von 43g an diesem Gemisch zu 60% (Integration der Cp-Signale) bestimmt.

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 2,87 und 3,77 (s, s, je 3H, CO_2CH_3); 3,92 (AB, H_A, J_{AB}= 7,5Hz, 1H); 5,91 und 6,03 ppm (s, s, je 5H, Cp)

Die Resonanzen der p-Tolyl-Protonen sowie die von H_B waren von Absorptionen von 43g überlagert.

Hydrolyse von 43g:

5,0 g (8,7 mmol) des Komplexes 43g wurden in 50 ml THF gelöst und mit wenig verdünnter HCl versetzt. Nach einer Stunde wurde vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Das verbleibende Öl wurde in 100 ml Ether aufgenommen, mit Na_2CO_3-Lösung und Wasser gewaschen und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Säule: 40x2,5 cm). Mit Hexan/Ether 8+2 als Laufmittel konnten 2,4 g (85%) von 46 eluiert werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,26 und 2,31 (s, s, je 3H, p-$ArCH_3$); 2,48 bis 2,85 (ABX, H_X, $CHCAr_2$); 3,33 - 4,21 (ABX, H_A, H_B, 2H, H_2CCO), 7,01 (s, 4H, p-C_6H_4R); 7,13 und 7,46 ppm (AA'BB', 4H, p-C_6H_4R)

IR (CCl_4): ν = 3025, 3000, 2955, 2920, 2870, 1785, 1505, 1350, 1215, 1160 cm^{-1}

Die Hydrolyse der Komplexmischung, die durch Umsetzung von 39a mit Maleat erhalten wurde, führte unter den beschriebenen Bedingungen ebenfalls zu 46. (Ausbeute: 1,7 g (81%))

5.5. Reaktionen von (η^2-Benzophenon)zirconocen (39b) mit Halogenkohlenwasserstoffen

Zur Untersuchung der Reaktion von 39b mit Alkylhalogeniden wurde außer dem isolierten η^2-Keton-Komplex auch (η^2-Benzoyl)phenylzirconocen (15b) als äquivalentes Ausgangsmaterial eingesetzt. Es zeigte sich, daß die Thermolyse beider Substrate in Gegenwart von Halogenkohlenwasserstoffen zu gleichen Produkten und Produktverhältnisse führt.
Die Identifizierung der Reaktionsprodukte konnte in einigen Fällen anhand der isolierten organometallischen Komplexe erfolgen. War eine Abtrennung dieser Substanzen nicht möglich, wurden die organischen Hydrolyseprodukte untersucht.
Eine Zuordnung der erhaltenen Abbauprodukte konnte entweder durch Vergleich isolierter Bestandteile der resultierenden Gemische mit authentischem Material oder durch die Analyse von Substanzgemischen nach den von Garst [75] sowie Holm [74] angegebenen Methoden erreicht werden.

Reaktion von 39b mit 2-Propylbromid

5,15 g (12,8 mmol) (η^2-Benzophenon)zirconocen wurden in 100 ml Toluol suspendiert. Nach der Zugabe von 1,6 g 2-Propylbromid wurde unter intensivem Rühren im geschlossenen Schlenkgefäß bis zur Klärung der Suspension thermolysiert. Nach etwa drei Stunden bei 70°C wurde die abgekühlte dunkelrote Lösung

an der Ölpumpe bis auf etwa 30 ml konzentriert. Bis zur einsetzenden Trübung wurde Pentan zugegeben und anschließend langsam auf -34°C abgekühlt. Der abgeschiedene feine Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Nach dem Trocknen verblieben 2,1 g (31%) an reinem 47e.

Die Filtrate wurden vereinigt und auf 30 ml konzentriert. Aus der so erhaltenen Lösung wurde restliches 47e durch Zugabe von 80 ml Pentan ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde das die Produkte 48e und 49e enthaltende Filtrat an der Ölpumpe bis zur Trockne eingedampft. 2,5 g des Gemisches 48e/49e wurden isoliert.

47e: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,92 (d, 6H, CH_3); 2,75 (sept., 1H, CH); 5,87 (s, 10H, Cp); um 7,14 ppm (mb, 10H, Ph)

48e/49e-Gemisch: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,72 (d, CH_3); um 2,55 und 2,75 (m, m, CH); 5,72 und 5,78 (s, s, Cp); um 6,9 ppm (mb, Ph)

Hydrolyse von 47e:

1,7 g (3,2 mmol) 47e wurden in 50 ml Ether mit 5 ml 3%-iger HCl und einem Spatel Kieselgel eine Stunde intensiv gerührt. Anschließend wurde filtriert und die Etherphase mit wenig Na_2CO_3-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Säule: 30x2,5 cm). Mit Hexan/Ether 8+2 als Laufmittel wurden 0,6 g (82%) von (2-Propyl)diphenylcarbinol (50e) eluiert.

50e: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,83 (d, 3H, CH_3); 2,23 (s, 1H, OH); 2,78 (sept. 1H, CH); um 7,1 ppm (mb, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3608, 3080, 3055, 2955, 2925, 2870, 1603, 1274, 1172 cm^{-1}

Dehydratisierung von 50e:

0,5 g des tertiären Alkoholes 50e wurden in 50 ml CCl_4 mit einem kleinen Kristall Jod fünf Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Mischung chromatographiert (Kieselgel 60, Säule: 25x1 cm). Mit Hexan wurden 420 mg (91%) Alken eluiert (1,1-Diphenyl-2-methylpropen-1, 53e).

53e: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,75 (s, 6H, CH_3); 7,07 ppm (s, 10H , Ph)

IR (CCl_4): ν = 3075, 3055, 3024, 2920, 2855, 1598, 1490 cm^{-1}

MS: m/e = 208 (M^+)

Hydrolyse des Gemisches 48e/49e:

Die Hydrolyse der Enolat-Komplexe 48e und 49e erfolgte unter oxidativen Bedingungen. Als Oxidationsmittel erwiesen sich hier Jod oder Luftsauerstoff als geeignet.[74] 2,0 g (3,8 mmol) der Komplexmischung 48e/49e wurden in 50 ml Ether mit 5 ml 3%-iger HCl und wenig Kieselgel eine Stunde an der Luft gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie für die Hydrolyse von 47e beschrieben. Eine Trennung von 2-i-Propyl- und 4-i-Propylbenzophenon (51e und 52e) wurde säulenchromatographisch nicht erzielt. Die Ausbeute an gereinigter Ketonmischung betrug 0,72 g (85%).

51e und 52e wurden gaschromatographisch getrennt (Apiezon, 200°C; t_R(51e) = 7,7 min), t_R(52e) = 16,2 min).

51e: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,23 (d, 6H, CH_3); 2,90 (sept., 1H, CH), 7,0 - 7,7 ppm (mb, 9H, aromat. H)

IR (CCl_4): ν = 3065, 3025, 2960, 2928, 2870, 1662, 1608, 1318 cm^{-1}

MS: m/e = 224 (M^+)

52e: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,09 (d, 6H, CH_3); 2,93 (sept., 1H, CH); 6,8 - 7,4 ppm (AA'BB', von m überlagert, 9H)

IR (CCl_4): ν = 3063, 3023, 2960, 2925, 2870, 1607, 1598, 1315, 814 cm^{-1}

MS: m/e = 224 (M^+)

Reaktion von 39b mit Methyljodid

4,3 g (10,7 mmol) 39b wurden mit 1,5 g CH_3J wie vorstehend beschrieben umgesetzt. 4,8 g (82%) 47a wurden durch Ausfällen mit Pentan isoliert.

47a: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,71 (s, 3H, CH_3); 5,89 (s, 10H, Cp); 7,05 ppm (mb, 10H, Ph)

Hydrolyse von 47a:

3,5 g (6,4 mmol) wurden hydrolysiert (s.o.). Nach chromatographischer Reinigung fielen 1,1 g 50a an. 50a wurde mit Jod zum 1,1-Diphenylethen (53a) umgesetzt.

50a: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,75 (s, 3H, CH_3); 2,25 (s, 1H, OH); 7,1 ppm (s, verbreitert, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3610, 3040, 3025, 2970, 2995, 2880, 1605, 1260, 1100 cm^{-1}

53a: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 5,31 (s, 2H, CH_2); 7,20 ppm (s, 10H, Ph)

Reaktion von 39b mit Ethylbromid

Die Umsetzung und Charakterisierung erfolgte wie oben beschrieben.

Ausbeute an 47b: 5,6 g (71%)

47b: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0,61 (t, 3H, CH_3); 1,93 (q, 2H, CH_2); um 7,1 ppm (mb, 10H, Ph)

50b: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,69 (t, 3H, CH_3); 2,05 (q, 2H, CH_2); um 7,1 ppm (mb, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3615, 3060, 2980, 2940, 2880, 1605, 1508, 1260, 1110 cm^{-1}

53b: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,70 (d, 7Hz, 3H, CH_3); 5,95 (q, 7Hz, 1H, =CH); 7,09 ppm (s, 10H, Ph)

Reaktion von 39b mit Tetrahydrofurfurylbromid

4,3 g (10,7 mmol) 39b wurden mit 1,8 g Tetrahydrofurfurylbromid umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde ohne weitere Aufarbeitung hydrolysiert und das Hydrolysat säulenchromatographisch gereinigt. Es wurden 3,1 g (84%) von 50c isoliert. 50c wurde in quantitativer Reaktion zu 53c dehydratisiert.

50c: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = um 1,67 (m, 4H, C-CH_2-CH_2-C); 2,71 (s, 1H, OH); 3,17 (m, 2H, CH_2); 3,6 ppm (m, 3H, CH_2OCH)

IR (CCl_4): ν = 3610, 3060, 3020, 2970, 2930, 2870, 1600, 1500, 1450, 1270, 1060, 1030 cm^{-1}

53c: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,67 (mb, 4H, C-CH_2CH_2-C); 2,92 (m, 1H O-CH); 3,75 (m, 2H, O-CH_2); 5,7 (d, 9,5Hz, 1H, =CCH); 7,03 und 7,12 ppm (s, s, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3080, 3060, 3030, 1598, 1495, 1450, 1065, 1030 cm^{-1}

Reaktion von 39b mit Allylbromid

5,11 g (12,8 mmol) 39b und 1,53 g Allylbromid wurden wie beschrieben thermolysiert. 5,1 g (76%) an organometallischem Produkt 47d wurden isoliert.

47d: ^{1}-H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3,03 (d, 2H, $C\underline{H}_2$-CAr_2); 4,8 - 5,6(m, 3H, vinyl.-H); 5,93 (s, 10H, Cp); 7,23 (m, 10H, Ph)

Hydrolyse von 47d:

Ausgehend von 4,11 g (7,8 mmol) 47d wurden 1,5 g (85%) des Carbinols 50d erhalten, das zum 1,1-Diphenylbutadien-1,3 dehydatisierte.

50d: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,93 (d, 2H, $C\underline{H}_2$-CAr_2); 2,63 (s, 1H, OH); 4,8 - 6,0 (m, 3H, vinyl. H); 7,1 - 7,35 ppm (m, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3550, 3055, 320, 2870, 1592, 1160, 1049, 985, 922 cm^{-1}

53d: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 4,87 - 5,6 (m, 2H, $=CH_2$); 6,07 - 6,82 (m, 2H, CH); 7,12 und 7,22 ppm (s, s, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3076, 3050, 3020, 1615, 1594, 1489, 1443, 1030, 995, 904 cm^{-1}

Reaktion von 39b mit 2-Octylbromid

3,7 g (9,2 mmol) 39b und 1,77 g 2-Octylbromid wurden thermolysiert. Die erhaltene organometallische Produktmischung zeigte im ^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6) bei δ = 6,0 und 5,9 ppm Singuletts im Verhältnis 3:7 . Durch fraktionierte Kristallisation (Toluol/Pentan) wurde ein Teil des Alkoholates 47f abgetrennt. Die Hydrolyse von 47f ergab in 84%-iger Ausbeute 50f, das in das Olefin 53f überführt wurde.

Das Hydrolysat des verbliebenen Komplex-Gemisches wurde mit Jod erhitzt und anschließend chromatographiert. Mit Hexan wurde zunächst 53f eluiert (Gesamtausbeute : 1,5 g (58%)), mit Hexan/Ether 9+1 als Laufmittel wurde nach einer Mischfraktion (51f und 52f) wenig 52f rein abgetrennt (Gesamtausbeute an Ketonen: 0,5 g (18%))

47f: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0,83 - 1,5 (m,16H, CH_3-C-C_6H_{13}); 2,5 (m, 1H, CH); 5,90 (s, 10H, Cp); um 7,2 ppm (m, 10H, Ph)

50f: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,8 - 1,5 (m, 16H, CH_3-C-C_6H_{13}); 2,17 (s, 1H, OH); 2,53 (m, 1H, CH); 7,0 - 7,5 ppm (m, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3617, 3025, 2960, 2929, 2975, 1508, 1463, 1165 cm^{-1}

53f: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,8 - 1,23 (m, 11H, C_5H_{11}); 1,74 (s, 3H, CH_3C=); 2,08 (t, 2H, CH_2-C=); 7,17 ppm (s, 10H, Ph)

52f: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ= 0,75 - 1,4 (m, 16H, CH_3-C-C_6H_{13}); 2,55 (m,1H, CH); 7,0 - 7,6 ppm (m,10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3025, 2960, 2930, 2860, 1667, 1600, 1460, 1310, 938 cm^{-1}

Reaktion von 39b mit t-Butylbromid

6,5 g (16,1 mmol) 39b wurden mit 2,1 g t-Butylbromid umgesetzt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6) der erhaltenen Produktmischung zeigten sich Singuletts im Verhältnis 1:1 bei δ = 5,95 und 5,81 ppm sowie bei δ = 1,21 und 0,95 ppm.

Das Hydrolysat der organometallischen Produkte wurde mit Jod erhitzt und anschließend chromatographiert. Mit Hexan wurden 1,5 g (39%) einer Olefin-, mit Hexan/Ether 9+1 1,6 g einer Ketonmischung eluiert. Die Alkenfraktion bestand aus zwei Komponenten, von denen das Hauptprodukt (53g, 2,3-Diphenyl-3-methylbuten-1, 97%) gaschromatographisch abgetrennt wurde (Carbowax, 190°C, t_R = 18,2 min). Das Ketongemisch wurde in 51g und 52g aufgetrennt (DC 200, 230°C, 51g: t_R = 4,9 min, ca. 10% 52g: t_R = 7 min, ca. 90%)

47g: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 1,21 (s, 9H, CH_3); 5,83 (s, 10H, Cp); um 7,2 ppm (m, 10H, Ph)

53g: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,40 (s, 6H, CH_3); 5,25 und 5,0 (d, d, 1,2 Hz, je 1H, $=CH_AH_B$); 6,65 - 7,5 (m,10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3080, 3055, 3020, 2960, 2920, 2870, 1622, 1600, 1490, 1030, 905 cm^{-1}

51g: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,98 (s, 9H, CH_3); 6,3 - 7,3 ppm (m, 9H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3084, 3062, 3020, 2960, 2900, 2860, 1665, 1600, 1278, 940, 920 cm^{-1}

52g: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,29 (s,9H, CH_3); 7,4 und 7,7 ppm (m, m, 9H, Ph)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 31,1 (CH_3); 35,1 ($-CR_3$); 156,2 (C=O); aromat.-C: 125,2; 128,2; 129,9; 130,1; 132,2; 134,9; 138,0 ppm

IR (CCl_4): ν = 3080, 3055, 2960, 2900, 2860, 1660, 1602, 1448, 1313, 937, 920 cm^{-1}

Reaktion von 39b mit Propargylbromid

4 g (9,9 mmol) 39b und 1,2 g Propargylbromid wurden umgesetzt. Die organometallische Produktmischung zeigte im ^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6) Singuletts bei δ = 6,00 und 5.93 ppm im Verhältnis 1:1, sowie weitere Signale typischer Propargyl- und Allenyl-Gruppierungen. Nach der Hydrolyse dieses Gemisches wurde das Verhältnis 50h/50h' ^{1}H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale der Propargyl- bzw. der Allenyl-Protonen zu 1:1,2 bestimmt. Vier organische Verbindungen konnten säulenchromatographisch aus dem Hydrolysat abgetrennt werden.

50h: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,83 (t, 2,5 Hz, 1H, CH); 3,02 (d, 2,5 Hz, CH_2); 2,80 (s, 1H, OH); 7,3 ppm (m,10H,Ph)

IR(CCl_4): ν = 3565, 3308, 3055, 3092, 2900, 1484, 1442, 1160, 1048, 1008, 887 cm^{-1}

50h': ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,35 (s, 1H, OH); 4,88 (d, 6,5 Hz, 2H, $=CH_2$); 5,85 (t, 6,5 Hz, 1H, CH); 7,3 ppm (m,10H,Ph)

52h: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2,08 (t, 2,5 Hz, 1H, CH); 3,64 (d, 2,5 Hz, CH_2); 7,25 - 7,8 (m, 9H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3305, 3055, 3020, 2850, 1668, 1444 cm^{-1}

52h': ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 4,83 (d, 6,5 Hz, 2H, $=CH_2$); 5,78 (t, 6,5 Hz, 1H, CH); 7,3 ppm (m, 9H, Ph)

Reaktion von 39b mit 6-Bromhexen-1

1,3 g (3,2 mmol) 39b wurden mit 0,53 g 6-Bromhexen-1 umgesetzt. Im Anschluß an die Reaktion wurde hydrolysiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden 740 mg (86%) der Mischung

der Carbinole 50i und 50i' erhalten.

Reaktion von 39b mit 6-Brom-6-methylhept-1-en

6,7 g (16,6 mmol) 39b wurden in Gegenwart von 3,18 g 6-Brom-6-methylhept-1-en thermolysiert. Das Hydrolysat der erhaltenen organometallischen Produktmischung wurde säulenchromatographisch in eine Carbinol- und eine Ketonfraktion aufgetrennt. Aus dem Gemisch 50j/50j'wurde nach kurzem Erhitzen mit Jod 1,1-Diphenyl-2-(2,2-dimethylcyclopentyl)ethen (53j'; 2,5 g (55%)) isoliert. Aus der Ketonmischung ließ sich säulenchromatographisch 51j' mit Hexan/Ether 9+1 als erste Fraktion rein abtrennen.

53j': ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,82 und 0,93 (s, s, je 3H, CH_3); 1,5 (m, 6H, CH_2); 5,9 (d, 10 Hz, 1H, =CH); 7,12 ppm (m, 10H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3095, 3060, 3030, 2950, 2930, 2885, 1600, 1580, 1495 1367 cm^{-1}

51j': ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,71 und 0,87 (s, s, je 3H, CH_3); 1,42 (m, 6H, CH_2); 2,3 (m, 1H, CH); 2,88 (d, 2H, CH_2); 7,0 - 7,95 ppm (m, 9H, Ph)

IR (CCl_4): ν = 3068, 3030, 2960, 2930, 2870, 1670, 1600, 1583, 1452, 1320, 1180, 930 cm^{-1}

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 20,9 und 20,7 (CH_3); 27,7; 30,1; 33,8; 40,9; 41,6; 51,6 (aliphat.-C); 125,1; 129,9; 128,4; 130,2; 130,7; 133,1; 138,1; 138,9; 141,6; (aromat.-C); 198,8 ppm (C=O)

Bestimmung der Produktverhältnisse 47:48:49

Ca. 100 mg 39b (oder 15b) wurden mit 3 ml Toluol und 100 µl des entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffes in einer abgeschmolzenen Glasampulle eine Stunde bei 75°C thermolysiert. Nach der Umsetzung wurde das Lösungsmittel mit Luft bis zur Trockne abgeblasen. Der rotbraune, ölige Rückstand wurde in THF gelöst und in einem Rundkolben mit 100 µl 3%-iger HCl und einer Spatelspitze Kieselgel für eine Stunde gerührt. Im Anschluß daran wurde das THF durch Einleiten von Luft entfernt. Der Rückstand wurde 4mal mit je 4 ml Ether extrahiert. Nach Filtration wurde die klare Etherphase über wenig Na_2SO_4 getrocknet und anschließend eingedampft. Die zurückbleibenden Hydrolyseprodukte 50, 51 und 52 wurden in 0,5 ml CCl_4 aufgenommen und gaschromatographisch analysiert (DC 200; T (Injektor): 240°C; T (Säule):s. Tab. 17). Ein vorgeschaltetes Erhitzen der Hydrolyseprodukte mit Jod blieb ohne Einfluß auf die Produktverhältnisse. Außer den in Tabelle 17 aufgelisteten Verbindungen traten keine weiteren Produkte auf.

Tab. 17: Hydrolyseprodukte aus der Umsetzung von 39b mit Halogenkohlenwasserstoffen (RX)

R	T[a]	t_R[b]	50[c]	m/e[d]	t_R	51	m/e	t_R	52	m/e
a Methyl	190	3,3	86	180	5,6	9	196	7,6	5	196
b Ethyl	190	4,7	88	194	7,7	8	210	11,6	4	210
c THFF[e]	220	3,7	80	180	11,2	10	206	13	10	206
d Allyl	220	2,2	89	206	6,5	4	222	17,7	7	222
e 2-Propyl	200	3,8	67	208	6	11	224	10	22	224
f 2-Octyl	250	3,5	68	278	5,2	13	294	9,1	19	294
g t-Butyl	200	4,2	49	220	7,3	4	238	12	47	238
h Propargyl[f]	220	2,3	94	222	5,2	3	205	12,2	3	205
i C_6H_{11}[g]	220	4,7	19	248	7,0	1	/	10,2	2	/
i'		5,9	74	248	7,4	1	/	12,2	2	/
j C_8H_{15}[h]	240	5,5	5	/	7,1	3	/	10,5	3	/
j'		6,1	75	276	7,7	5	292	11,0	9	292

a) Säulentemperatur/°C b) Retentionszeit/min c) unter den GC-Bedingungen dehydratisieren die Carbinole 50 zu den entsprechenden Olefinen (Ausn.: R=Propargyl); Ausbeuten von 50, 51 und 52 in % d) MS: angegeben ist jeweils das Signal mit größtem m/e; die Werte wurden durch GC/MS-Kopplung aus dem Rohhydrolysat bzw. nach präparativer Anreicherung der Ketonfraktion erhalten (R = primär) e) Tetrahydrofurfuryl- f) unter diesen GC-Bedingungen wurde keine Auftrennung in Allenyl- bzw. Propargyl-substituierte Produkte beobachtet
g) Hex-1-en-6-yl- h) 6-Methylhept-1-en-6-yl-

Relative Geschwindigkeit der Reaktion von 39b gegenüber Alkylhalogeniden

Etwa 0,1 g 39b bzw. 15b wurden in 3 ml Toluol in Gegenwart eines 50-fachen Überschusses einer definierten Mischung von Alkylhalogeniden bei 70°C thermolysiert. Anschließend wurde hydrolytisch aufgearbeitet wie oben beschrieben. Die relativen Ausbeuten der Produkte 50 wurden gaschromatographisch ermittelt und jeweils um den Alkylhalogenid-spezifischen Anteil des Carbinols korrigiert (Ethylbromid: 0,88; i-Propylbromid: 0,67; t-Butylbromid: 0,49; Tab. 17).

Alkylhalogenide	Molverhältnis	k_{rel}
$i\text{-}C_3H_7Br/t\text{-}C_4H_9Br$	1 : 1	1 : 4,5
$C_2H_5Br/t\text{-}C_4H_9Br$	12 : 1	1 : 19
$C_2H_5Br/i\text{-}C_3H_7Br/t\text{-}C_4H_9Br$	1 : 1 : 1	1 : 4 : 18

5.6. Thermolyse des α-Zirconocenylbenzhydrylmethylethers 54

Synthese von 54:

10 g (50,5 mmol) Benzhydrylmethylether [98] wurden in 150 ml Ether gelöst und auf -20°C gekühlt. Beim Zutropfen von 31 ml einer 1,6 M Butyllithium-Lösung färbte sich die Lösung intensiv rotbraun. Nach einstündigem Nachrühren wurden 14,8 g pulverisiertes Zirconocendichlorid (16e) zugegeben. Anschließend wurde sechs Stunden bei -15°C nachgerührt. Von der entstandenen farblosen Lösung wurde im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Es verblieb ein öliger heller Rückstand, der in 200 ml Toluol aufgenommen und dann filtriert wurde. Das Filtrat wurde bei Raumtemperatur im Vakuum bis auf 40 ml konzentriert. Bei der Zugabe von Pentan fiel ein ockerfarbener Niederschlag von 54 aus, der abfiltriert und mit Pentan gewaschen wurde. An Rohprodukt verblieben nach dem Trocknen 9,6 g (42%). Das Produkt wurde aus wenig heißem Chloroform umkristallisiert, wobei 4,3 g feine gelbe Kristallnadeln von 54 gewonnen wurden (Fp: 153°C).

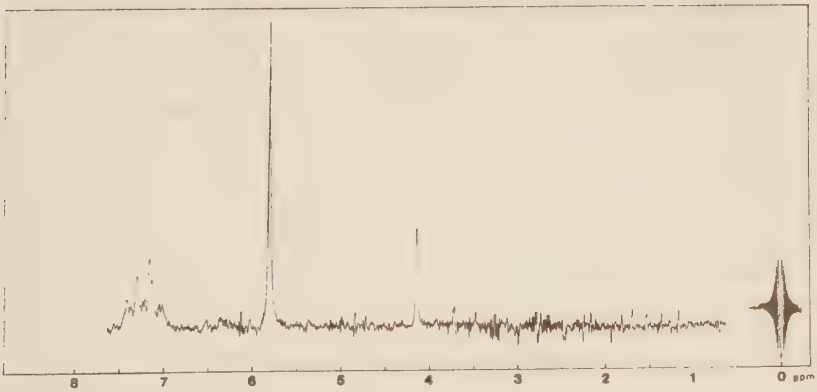


Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum von 54 (60 MHz, $CDCl_3$) rel.TMS)

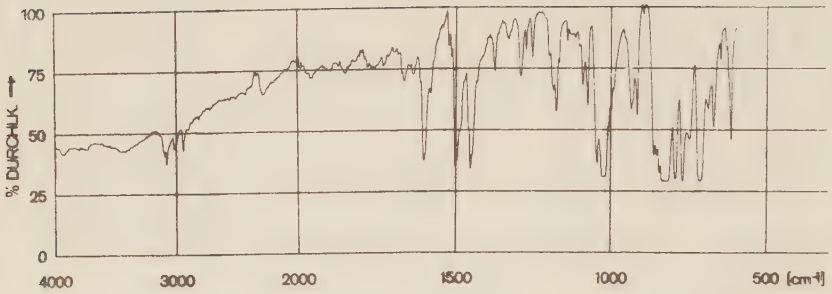


Abb. 11: IR-Spektrum von 54 (KBr)

UV-Spektrum: λ_{max} = 287 nm, ε = 26 000 $cm^3\ mol^{-1}$

MS: m/e = 437 (M^+-CH_3), 255 ($M^+-Ph_2C{=}O$), 220 (Cp_2Zr^+)

$C_{24}H_{23}ClOZr$: ber.: 63,48 % C gef.: 63,49 % C
5,11 % H 5,29 % H

Hydrolyse von 54:

0,5 g (1,1 mmol) 54 wurden in 10 ml Ether mit einem ml 3%-iger HCl und einer Spatelspitze Kieselgel 30 Minuten lang gerührt. Vom entstandenen Niederschlag wurde über eine Kieselgelsäule (10 cm) abfiltriert und mit 40 ml Ether nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingedampft. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstandes wurden Benzhydrylmethylether (($CDCl_3$), δ = 3,12 (s, 3H, OCH_3); 5,10 (s, 1H, CH); 7,2 ppm (m, 10H, Ph)) sowie Zirconocendichlorid (($CDCl_3$), δ = 6,4 ppm (s, Cp)) durch Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material zugeordnet. Bei der gaschromatographischen Analyse wurden außer Ph_2CHOCH_3 (DC 200, 210°C, t_R= 230 s) keine weiteren organischen Produkte

gefunden.

Thermolyse von 54 und Produktanalyse:

1,5 g (3,3 mmol) 54 wurden in 5 ml Chloroform gelöst und eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert (5x10 ml). Beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich kleine zerfließende Kristalle von Tetraphenylethen ab, die aus wenig Hexan umkristallisiert wurden (^{1}H-NMR ($CDCl_3$):δ = 7,03 ppm; IR (KBr): ν = 3040, 1600, 1440, 1080, 1025, 745, 700 cm^{-1}; Fp: 215°C).

Der Extraktionsrückstand wurde zur spektroskopischen Charakterisierung aus wenig warmem Toluol umkristallisiert und durch spektroskopischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material (s.u.) als Methoxyzirconocenchlorid (55) identifiziert (Ausbeute: 0,5 g (53%)).

Die Thermolysen von 54 bei erhöhter Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln wurden im ^{1}H-NMR-Maßstab durchgeführt. Etwa 50 mg der Substanz wurden gelöst und im abgeschmolzenen ^{1}H-NMR-Röhrchen thermolysiert. Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 10) wurde nach definierten Thermolysezeiten der Gehalt an Edukt durch Integration des Cp-Signals von 54 gegen TMS als inneren Standard ermittelt. Nach vollständigem Umsatz wurde hydrolysiert (vgl. Reaktion von 39a mit CH_3J) und gaschromatographisch analysiert. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit unabhängig synthetisiertem Material wurden Tetraphenylethen, (Methyl)diphenylcarbinol (50a) (als 1,1-Diphenylethen 53a), 2-Methylbenzophenon (51a) und 4-Methylbenzophenon (52a) identifiziert.

Die Produktverhältnisse sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

GC-Bedingungen:

		DC 200, 180°C	DEGS, 210°C
Ph_4C_2	t_R/s :	410	/
53a	t_R/s :	275	723
51a	t_R/s :	440	1010
52a	t_R/s :	580	1500

Synthese von Methoxyzirconocenchlorid (55)

4,7 g (16,8 mmol) (η^2-Acetyl)methylzirconocen wurden in 150 ml Ether gelöst und auf -20°C gekühlt. In die Lösung wurden langsam 0,54 g Methanol (in 10 ml Ether) getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach zweistündigem Nachrühren wurde das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation an der Ölpumpe abgezogen. Beim Abkühlen auf -34°C schieden sich weitere Kristalle ab. Diese wurden abfiltiert und im Vakuum getrocknet. Nach Aufarbeiten der Mutterlauge wurden insgesamt 4,1 g (92%) (Methyl)methoxyzirconocen isoliert (^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,66 (s, 3H, $ZrCH_3$); 4,40 (s, 3H, OCH_3); 6,80 ppm (s, 10H, Cp)). 3,8 g (14,2 mmol) dieser Verbindung wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und bei -78°C langsam mit 3,9 g Phenyljoddichlorid in 100 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel bis auf ca. 20 ml abgezogen. Anschließend wurden 40 ml kaltes Pentan zugesetzt; vom ausfallenden weißen feinkristallinen Komplex 55 wurde abfiltriert. Ausbeute: 3,5 g (85%) (^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3,88 (s, 3H, $ZrOCH_3$); 6,28 ppm (s, 10H, Cp).

6. Literaturverzeichnis

1. a) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973)
   b) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974)
   c) M.F. Lappert und B. Prokai, Adv. Organomet. Chem. 5, 225 (1967)

2. a) J. Halpern, in M. Cais (Ed.), Progress in Coordination Chemistry, Elsevier (1968), Seite 3
   b) J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711
   c) J. Halpern und C.S. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 629
   d) R.F. Heck, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 221 (1971)
   e) A. Schoenberg und R.F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 96, 7761 (1974)
   f) P.M. Henry, Adv. Organomet. Chem. 13, 363 (1975)
   g) G.P. Chiusoli, Acc. Chem. Res. 6, 422 (1973)

3. a) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Transition Met. Chem. 1, 77 (1976)
   b) P. Cossee, J. Catal. 3, 80 (1964)
   c) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967)
   d) H. Sinn und W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 18, 99 (1980)

4. J. Falbe, "Chemierohstoffe aus Kohle", G. Thieme Verlag, Stuttgart (1977)

5. F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977)

6. G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chem. 83, 121 (1971)

7. C.A. Tolman, Chem. Soc. Rev. 1, 337 (1972)

8. a) C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979)
   b) M.G. Thomas, B.F. Beier und E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 98, 1296 (1976)

9. a) M.L. Poutsma, L.F. Elek, P.A. Ibarbia, A.D. Risch und J.A. Rabo, J. Catal. 52, 157 (1978)

9. b) J.W. Rathke und H.M. Feder, J. Am. Chem. Soc. 100, 3623 (1978)
c) B.D. Dombeck, J. Am. Chem. Soc. 102, 6855 (1980)

10. a) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chem. 88, 144 (1976)
b) C.D. Chang, W.H. Lang und A.J. Silvestri, J. Catal. 56, 268 (1979)
c) G.C. Demitrias und E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 99, 2796 (1977)
d) E.L. Muetterties und J. Stein, Chem. Rev. 79, 479 (1979)

11. a) C.P. Casey, M.A. Andrews und J.E. Rinz, J. Am. Chem. Soc. 101, 741 (1979)
b) W. Tam, W.K. Wong und J.A. Gladysz, J. Am. Chem Soc. 101, 1589 (1979)
c) C.P. Casey und S.M. Neumann, J. Am. Chem. Soc. 101, 2544 (1979)
d) J.A. Gladysz und W. Tam, J. Am. Chem. Soc. 101, 2545 (1979)

12. K.L. Brown, G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.R. Roper, J. Am. Chem. Soc. 101, 503 (1979)

13. a) C.P. Casey, M.A. Andrews und D.R. McAlister, J. Am. Chem. Soc. 101, 3371 (1979)
b) J.A. Gladysz, J.C. Selover und C.E. Strouse, J. Am. Chem. Soc. 100, 6766 (1978)

14. a) P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 101, 218 (1979)
b) C.P. Casey und S. Neumann, J. Am. Chem. Soc. 99, 1651 (1977)
c) E.O. Fischer, Adv. Organomet. Chem. 14, 1 (1976)

15. a) R.R. Schrock und G.W. Parshal, Chem. Rev. 76, 243 (1976)
b) P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, Chem. Rev. 76, 219 (1976)

16. J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 98, 6733 (1976)

17. a) J.C. Huffmann, K.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 102, 3009 (1980)
b) J.C. Huffmann, J.C. Stone, W.C. Krusell und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 99, 5829 (1977)

18. J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 100, 2716 (1978)

19. T.H. Coffield, J. Kozikowski und R.D.Closson, J. Org. Chem. 22, 598 (1957)

20. K. Noack und F. Calderazzo, J. Organomet. Chem. 10, 101 (1967)

21. a) G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, J. Chem. Soc. Dalton 1977, 2297
b) G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 522

22. a) G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, J. Chem. Soc. Dalton 1977, 1946
b) G. Fachinetti und C. Floriani, J. Organomet. Chem. 71, C5 (1974)

23. M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. France, C71 (1951)

24. J. Chatt und L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939

25. J.A. Marsella, C.J. Curtis, J.E. Bercaw und K.G. Caulton J. Am. Chem. Soc. 102, 7244 (1980)

26. K.J. Gell und J. Schwartz, J. Organomet. Chem. 162, C11 (1978)

27. C.J. Ballhausen und J.P. Dahl, Acta Chem. Scand. 15, 1333 (1961)

28. a) M.L.H. Green, "Organometallic Compounds", Vol.2, Methuen, London (1968)
b) D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 85, 3509 (1963)
c) D.F. Shriver und M.P. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 88, 301 (1966)
d) H. Brunner, P.C. Wailes und H.D. Kaesz, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 125 (1965)

29. N.W. Alcock, J. Chem. Soc. A 1967, 2001

30. M.L.H. Green, J.C. Green und C.K. Prout, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 421

31. M.L.H. Green, Pure Appl. Chem. 30, 373 (1972)

32. J.C. Green, S.E. Jackson und B. Higginson, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 403

33. a) J.L. Petersen und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6416 (1975)
b) J.L. Petersen und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6422 (1975)
c) J.L. Petersen und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 96, 2248 (1974)
d) D.P. Bakalik und R.G. Hayes, Inorg. Chem. 11, 1734 (1972)
e) C.P. Stewart und A.L. Porte, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 722
f) A.G. Evans, J.L. Evans und E.H. Moon, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 2390
g) A.H. Al-Movali, J. Chem. Soc. Dalton 1980, 426

34. H.H. Brintzinger, J. Organomet. Chem. 171, 337 (1979)

35. J.W. Lauher und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 1729 (1976)

36. a) R.W. Glyde und R.J. Mawby, Inorg. Chem. Acta 4, 331 (1970)
b) R.W. Glyde und R.J. Mawby, Inorg. Chem. Acta 10, 854 (1971)
c) P.J. Craig und M. Green, J. Chem. Soc. A 1968, 1978
d) P.J. Craig und M. Green, J. Chem. Soc. A 1969, 157
e) M. Green, R.J. Hancock und D.C. Wood, J. Chem. Soc. A 1968, 2718

37. G. Erker und F. Rosenfeldt, Angew. Chem. 90, 640 (1978)

38. Stothers, J.B., "Carbon 13-NMR-Spectroskopy", Vol. 24, A.T. Blomquist und H. Wassermann (Eds.), Academic Press, New York (1972)

39. a) B.E. Mann, Adv. Organomet. Chem. 12, 135 (1974)
b) L.F. Farnell, E.W. Randall und E. Rosenberg, Chem. Commun. 1971, 1078

40. G.C. Kreiter und V. Formàček, Angew. Chem. 84, 155 (1972)

41. H.P. Fritz, Adv. Organomet. Chem. 1, 262 (1964)

42. R.R. Hitch, S.K. Gondal und C.T. Sears,Jr., Chem. Commun. 1971, 777

43. K. Nakanishy, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day Inc., San Francisco (1964)

44. G. Erker, J. Organomet. Chem. 134, 189 (1977)

45. K. Nakamoto, "IR-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York (1970)

46. M.D. Rausch, Pure Appl. Chem. 30, 523 (1972)

47. H. Berke und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978)

48. G. Erker und K. Kropp, J. Organomet. Chem. 194, 45 (1980)

49. M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi und C.R.C. Milne, J. Organomet. Chem. 174, C35 (1979)

50. M. Kubota, D.M. Blake und S.A. Smith, Inorg. Chem. 10, 1430 (1971)

51. F. Calderazzo und F.A. Cotton, zit. in A. Wojcicki, 1 a)

52. P.C. Wailes und H. Weigold, J. Organomet. Chem. 24, 405 (1970)

53. G. Erker und F. Rosenfeldt, J. Organomet. Chem. 188, C1 (1980)

54. a) J. Halpern, zit. in P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, Acc. Chem. Res. 13, 121 (1980)
b) J.P. Collmann und S.R. Winter, J. Am. Chem. Soc. 95, 4089 (1973)

55. I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie und F. Ramirez, Acc. Chem. Res. 4, 288 (1971)

56. T.J. Marks, J.M. Manriquez, P.J. Fagan, V.W. Day, C.S. Day und S.H. Vollmer, J. Am. Chem. Soc. 102, 5393 (1980)

57. R.D. Adams und D.F. Chodosh, J. Inorg. Chem. 17, 41 (1978)

58. J.X. McDermott und G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 947 (1974)

59. D.R. McAlister, D.K. Erwin und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 100, 5966 (1978)

60. K.I. Gell und J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 100, 3246 (1978)

61. G. Fachinetti und C. Floriani, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 654

62. R.F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry", Academic Press, New York (1974)

63. a) R. Countryman und B.R. Penfold, Chem. Commun. 1971, 1598
b) D. Walter, Z. Chem. 15, 490 (1975)
c) E.D. Ittel, J. Organomet. Chem. 137, 223 (1977)
d) T.T. Tsou, J.C. Huffmann und J.K. Kochi, Inorg. Chem. 18, 2311 (1979)
e) B. Clarke, M. Green, R.B.L. Osborn und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1968, 167
f) J. Burgess, J.G. Chambers, D.A. Clarke und R.D.W. Kemmitt, J. Chem. Soc. Dalton 1977, 1909
g) M. Green, N.R. Mayne, R.B.L. Osborn und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 1879
h) M.M. Hunt, R.D.W. Kemmitt, D.R. Russel und P.A. Tucker, J. Chem. Soc. Dalton 1979, 287
i) K.L. Brown, G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.R. Roper, J. Am. Chem. Soc. 101, 503 (1979)
j) C.D. Wood und R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 101, 5421 (1979)
k) H. Brunner, J. Wachter, J. Bernal und M. Creswick, Angew. Chem. 91, 920 (1979)

64. P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold, "Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium", Academic Press, New York (1974)

65. a) K. Jackowski und Z. Kecki, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1073 (1977)
b) W.L. Driessen und W.L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 88, 977 (1969); ibid. 90, 258 (1971); ibid. 90, 87 (1971)
c) P.L. Verheidt, P.H. v.d.Voort, W.L. Driessen und W.L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 91, 1201 (1972)
d) W.L. Driessen, W.L. Groeneveld und F.W. v.d.Wey, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 89, 353 (1970)

66. a) A. de Cian und R. Weiss, Acta. Cryst. B 28, 3273 (1972)
b) A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty und J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2031
c) R.B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem. 5, 1837 (1966)

67. a) R.G. Bergmann, Acc. Chem. Res. 13, 113 (1980)
b) H.F. Klein und H.H. Karsh, Chem. Ber. 109, 1453 (1976)
c) E. Carmona-Guzman und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton 1978, 1139

68. a) J. Besancon, D. Camboli und J. Tirouflet, J. Organomet. Chem. 186, C15 (1980)
b) T. Bounthakna, J.C. Leblanc und C. Moise, C. R. Acad. Sci. Paris Ser C 280, 1431 (1975)

69. J.A. Labinger, D.W. Hart, W.E. Seibert III und J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 97, 3851 (1975)

70. C.M. Lukehart, J. Organomet. Chem. 161, 1 (1978)

71. C. Thiel, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1980

72. G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, Inorg. Chem. 17, 2995 (1978)

73. a) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag (1973)

73. b) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag (1979)

74. T. Holm und I. Crossland, Acta Chem. Scand. 25, 59 (1971)

75. a) J.F. Garst und C.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 98, 1520 (1976)
b) J.F. Garst und C.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 98, 1526 (1976)

76. D.W. Hart und J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 96, 8115 (1974)

77. C. Reichardt, "Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim (1969)

78. "The Sadtler Standard Spectra", Sadtler Res. Lab. Inc., Philadelphia (1976)

79. A. Stockis und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 102, 2952 (1980)

80. M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, J. Am. Chem. Soc. 101, 4740 (1979)

81. G. Erker und K. Kropp, unveröffentlichte Ergebnisse

82. a) S.W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill, New York (1960)
b) A.A. Frost und R.G. Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim (1964)

83. E.C. Ashby und T.L. Wiesemann, J. Am. Chem. Soc. 100, 198 (1978)

84. J.K. Kochi, "Organometallic Mechanisms and Catalysis", Academic Press, New York (1978) Seite 138

85. D. Lal, D. Griller, S. Husband und K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 96, 6355 (1976)

86. R.A. Sheldon und J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 92, 4395 (1970)

87. W.A. Pryor, "Free Radicals", McGraw-Hill, New York (1966)

88. M.T. Reetz, Angew. Chem. 91, 185 (1979)

89. K.J. Gell und J. Schwartz, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 244

90. J.K. Kochi und J.W. Powers, J. Am. Chem. Soc. 92, 137 (1970)

91. S. Bank und J.F. Bank, zit. in J.K. Kochi, 84)

92. Houben-Weyl (4. Aufl.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970), Bd. 13/1, Seite 23, 134 ff.; Bd. 13/2, Seite 53 ff., 523

93. "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Company (1971/1972)

94. a) F. Rosenfeldt, Diplomarbeit, Bochum 1977
b) "Organometallic Synthesis", J.J. Eisch und R.B. King (Ed.) Vol.I, "Transition-Metal Compounds", R.B. King, Academic Press, New York (1965)

95. P.C. Wailes und H. Weigold, J. Organomet. Chem. 24, 405 (1970)

96. G. Wittig und U. Schoellkopf in "Organic Synthesis", Vol. V, J. Wiley and Sons, New York (1973)

97. J. Schwartz und J.A. Labinger, Angew. Chem. 88, 402 (1976)

98. E. Bergmann und J. Hervey, Chem. Ber. 62, 893 (1929)

Lebenslauf

Am 19. Februar 1953 wurde ich als Sohn des Bankkaufmannes Willi Rosenfeldt und seiner Ehefrau Ruth geb. Zimmermann in Lüdenscheid geboren.
Dort besuchte ich von 1959 bis 1963 die Grundschule und von 1963 bis 1971 das Städtische Gymnasium Lüdenscheid, an dem ich am 25. Mai 1971 die Reifeprüfung ablegte.
Zum Wintersemester 1971/1972 immatrikulierte ich mich an der Ruhr-Universität zu Bochum mit der Fachrichtung Chemie. Am 2. Mai 1977 legte ich dort die Diplom-Hauptprüfung in Chemie ab. Die Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation führte ich am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität in der Zeit von Mai 1976 bis April 1981 unter Leitung von Herrn Professor Dr. W.R. Roth und von Herrn Dr. G. Erker durch.